

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-003751

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.Cl.

C09D 4/02
B05D 7/00
B05D 7/24
B32B 7/02
C09D 5/00
C09D 7/12
C09D183/04
C09J 7/02
C09J133/00

(21)Application number : 2001-111086

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 10.04.2001

(72)Inventor : HINO MAMORU
NISHIMURA YOSHIO

(30)Priority

Priority number : 2000108254 Priority date : 10.04.2000 Priority country : JP

(54) ANTISTATIC HARD-COATING COMPOSITION, ANTISTATIC HARD COAT, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND LAMINATED FILM WITH THE ANTISTATIC HARD COAT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antistatic hard-coating composition having stable antistatic performance and excellent hard-coating performance, and highly adhesive to an inorganic thin film which is laminated on the formed hard coat and has additional functions, to provide an antistatic hard coat by using the same, to provide a method for producing the same, and to provide a laminated film with the antistatic hard coat.

SOLUTION: This antistatic hard-coating composition is obtained by compounding (A) a polyfunctional acrylate in an amount of 100 pts.wt. with (B) conductive fine particles having a particle diameter 10-30 nm in an amount of 50-400 pts.wt. together with (C) at least one kind of silicon-based compound selected from a group comprising silica particles subjected to surface treatment with organic compounds, organopolysiloxanes, and silicon acrylates in an amount of 10-80 pts.wt. The antistatic hard coat is formed by curing the antistatic hard-coating composition. Further, the laminated film with the antistatic hard coat is obtained by forming the antistatic hard coat on a base film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-3751

(P2002-3751A)

(43) 公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 9 D 4/02		C 0 9 D 4/02	4 D 0 7 5
B 0 5 D 7/00		B 0 5 D 7/00	E 4 F 1 0 0
	7/24 3 0 2	7/24	3 0 2 Y 4 J 0 0 4
B 3 2 B 7/02	1 0 4	B 3 2 B 7/02	1 0 4 4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z 4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-111086(P2001-111086)

(22) 出願日 平成13年4月10日(2001.4.10)

(31) 優先権主張番号 特願2000-108254(P2000-108254)

(32) 優先日 平成12年4月10日(2000.4.10)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 日野 守

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(72) 発明者 西村 善雄

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(74) 代理人 100106596

弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 帯電防止ハードコート用組成物、帯電防止ハードコート、その製造方法、及び帯電防止ハードコート積層体フィルム

(57) 【要約】

【課題】 安定した帯電防止性能と優れたハードコート性能を有し、さらにハードコート上に積層される付加機能を有する無機薄膜等に対して高密着な帯電防止ハードコート用組成物、それを用いた帯電防止ハードコートとその製造方法、さらには帯電防止ハードコート積層体フィルムを提供。

【解決手段】 多官能アクリレート(A)100重量部に対して、粒径が10~30nmの導電性微粒子(B)50~400重量部と、有機物により表面処理されたシリカ粒子、オルガノポリシロキサン、及びシリコンアクリレートよりなる群から選ばれる少なくとも1種のシリコン系化合物(C)10~80重量部とを配合してなる帯電防止ハードコート用組成物、該帯電防止ハードコート用組成物を硬化させた帯電防止ハードコート、さらには、基材フィルム上に上記の帯電防止ハードコートを形成してなる帯電防止ハードコート積層体フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多官能アクリレート(A)100重量部に対して、粒径が10~30nmの導電性微粒子(B)50~400重量部と、有機物により表面処理されたシリカ粒子、オルガノポリシロキサン、及びシリコンアクリレートよりなる群から選ばれる少なくとも1種のシリコン系化合物(C)10~80重量部とを配合してなる帯電防止ハードコート用組成物。

【請求項2】 導電性微粒子(B)が、ATO及び/又はITOであることを特徴とする請求項1記載の帯電防止ハードコート用組成物。

【請求項3】 導電性微粒子(B)とシリコン系化合物(C)との配合量が、多官能アクリレート(A)100重量部に対して、それぞれ200~300重量部と20~60重量部とであることを特徴とする請求項1記載の帯電防止ハードコート用組成物。

【請求項4】 さらに、任意の光硬化剤またはラジカル開始剤が配合されてなることを特徴とする請求項1記載の帯電防止ハードコート用組成物。

【請求項5】 請求項1~4のいずれか1項に記載の帯電防止ハードコート用組成物を硬化させて形成される帯電防止ハードコートであって、該帯電防止ハードコート表面の元素組成中に占めるSiの比率が、Si、C及びOの合計量に対して10~35原子%であることを特徴とする帯電防止ハードコート。

【請求項6】 基材フィルム上に、請求項5記載の帯電防止ハードコートが形成されてなる帯電防止ハードコート積層体フィルム。

【請求項7】 帯電防止ハードコートを有する側と反対の基材フィルム上に、粘着層が形成されてなることを特徴とする請求項6記載の帯電防止ハードコート積層体フィルム。

【請求項8】 粘着層が、アクリルポリマー100重量部とシラン化合物1~20重量部とからなることを特徴とする請求項7記載の帯電防止ハードコート積層体フィルム。

【請求項9】 最外層に、付加機能を有する膜が形成されてなることを特徴とする請求項6又は7に記載の帯電防止ハードコート積層体フィルム。

【請求項10】 付加機能を有する膜が、反射防止膜、IRカットフィルター、またはUVカットフィルターであることを特徴とする請求項9記載の帯電防止ハードコート積層体フィルム。

【請求項11】 請求項1~4のいずれか1項に記載の帯電防止ハードコート用組成物を基材フィルムに塗布し、乾燥、硬化させて形成される帯電防止ハードコートに、コロナ放電、プラズマ放電、低圧水銀ランプあるいはエキシマレーザによる物理的処理、または有機溶剤によって硬化物表面を浸食し、Si元素量を制御する化学的処理から選ばれる任意の表面処理を行うことを特徴

とする帯電防止ハードコートの製造方法。

【請求項12】 帯電防止ハードコート用組成物の硬化が、紫外線照射または加熱により行われることを特徴とする請求項11記載の帯電防止ハードコートの製造方法。

【請求項13】 表面処理が、コロナ放電、プラズマ放電または低圧水銀ランプによることを特徴とする請求項11記載の帯電防止ハードコートの製造方法。

【請求項14】 表面処理が、大気圧近傍の圧力下、空気及び/又は希ガス雰囲気中で、一対の対向電極間に放電電流密度が0.2~300mA/cm²となるように電界を印加して行われることを特徴とする請求項13記載の帯電防止ハードコートの製造方法。

【請求項15】 一対の対向電極間にパルス化された電界を印加し、電圧の立ち上がり時間が100μs以下で、且つパルス電界の強さが1~100kV/cmの範囲であり、電界の周波数が0.5~100kHzであることを特徴とする請求項14記載の帯電防止ハードコートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、帯電防止ハードコート用組成物、帯電防止ハードコート、その製造方法、及び帯電防止ハードコート積層体フィルム、さらに詳しくは、画像表示装置等に好適に用いられる、安定した帯電防止性能を有しかつ表面硬度や密着性に優れた帯電防止ハードコート用組成物、それを用いた帯電防止ハードコート、その製造方法及び帯電防止ハードコート積層体フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、画像表示装置の利用範囲は、テレビ、コンピュータのモニター以外に、車載カーナビゲーション、携帯電話、モバイルコンピュータ等へと、拡大を続けている。また装置の種類もCRTに加え、LCD、プラズマディスプレイ等の普及率が上がってきている。これらの画面表示部では、上層にUV(紫外線)や熱でアクリル材料等を硬化させたハードコート層を設け、下層(裏面)に粘着剤層を設けてなるプラスチックフィルム基材を、上記画像表示部に接着している場合が多い。このような硬化皮膜であるハードコート層によって、プラスチック基材単独ではB以下の鉛筆硬度(JISK6894)しかない材料が、3H以上の表面硬度を発現することが出来る。

【0003】しかしながら、これら画像表示部表面では、一般に帯電しやすく、それに伴う汚れ付着によって画面情報が認識し難くなる。また、モバイルとして、室外で利用するケースが増加しているため、ほこりが付着し易くなるのに加え、表示画面へ外光が反射して写り、画面情報の視認性が低下する場合が多い。

【0004】これらの問題を解決するために、従来よ

り、ハードコート内部または上層にアルカリ金属等のイオン伝導材料を添加し、それを塗工することにより帯電防止を行ってきた。例えば、特開平5-339306号公報では、アルカリ金属やアンモニウム塩とイミダゾリン型界面活性剤とを併用し、帯電防止性能を出している。

【0005】しかしながら、この方法では、帯電防止層が最上層にないと、イオン伝導が円滑に行われなくなり、帯電防止機能が極端に低下する。このため、帯電防止層の上層に反射防止、UVカット、及び熱線カット等の付加機能を有する層を追加することが困難になる。さらにイオン伝導を行うには、外気中の水分が媒体になるため、湿度の影響で表面抵抗値が変化し、品質が安定しない問題があった。

【0006】また別の方法としては、ハードコート材料や有機バインダー（固着剤）にATO（五酸化アンチモンでドーピングした酸化錫）等の無機導電粒子を添加して帯電防止性能を出す方法が提案されている。この方法では、外気の湿度に関係なく安定して表面抵抗値を $10^{11} \Omega/\square$ 以下に下げることが可能だが、一般に有機（ハードコート）材料と無機粒子との親和性がなく、それに伴って脆くなるため、UV硬化または熱硬化の後でもハードコートの硬度が下がる。

【0007】一方、帯電防止機能を付与させたハードコートの上に、反射防止機能等の付加機能を付与するために、通常、スパッタリング法、蒸着、CVD法、塗工法等によって無機薄膜が形成されるが、こうした際、これら無機薄膜と有機材料であるハードコート表面との密着性が悪く、そのため、高温高湿槽を使用した耐久試験では、基盤目を引いたテープ剥離試験（JIS D0202）の結果、無機薄膜がテープ剥離を起こすという問題があった。

【0008】無機薄膜と帯電防止機能を付与させたハードコート層との密着性を上げる方法としては、例えばハードコート表面をコロナ処理する方法が知られているが、この方法では、最表面しか処理されないため、密着性の向上効果が低い。また処理時間を延ばした場合には、基材表面の劣化が激しくなり、逆に密着性が低下する。

【0009】また、その外、アクリル系ハードコート塗料に無定型シリカ粒子を混合し、金属薄膜との密着を向上させる方法（特開平5-162261号公報）や、オルガノシロキサン樹脂を用いて接着特性を向上させる方法等が知られており、これらの方法では、確かに表面硬度は向上するが、密着性に関しては効果が不十分であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題を解決するため、安定した帯電防止性能を有し、かつ優れたハードコート性能（3H以上の鉛筆硬度）を同時に満

たし、さらにハードコート上に積層される付加機能を有する無機薄膜等に対して高密着な帯電防止ハードコート用組成物、それを用いた帯電防止ハードコートとその製造方法、さらには帯電防止ハードコート積層体フィルムを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、多官能アクリレートに対して、特定の導電性微粒子と、特定のシリコン系化合物を特定の割合で配合してなる組成物を調製し、この組成物を硬化させた後、表面処理したところ、安定した帯電防止性能を有しかつ表面硬度や密着性に優れた帯電防止ハードコートまたは帯電防止ハードコート積層体フィルムが得られることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

【0012】すなわち、本発明の第1の発明によれば、多官能アクリレート（A）100重量部に対して、粒径が10～30nmの導電性微粒子（B）50～400重量部と、有機物により表面処理されたシリカ粒子、オルガノポリシロキサン、及びシリコンアクリレートよりなる群から選ばれる少なくとも1種のシリコン系化合物（C）10～80重量部とを配合してなる帯電防止ハードコート用組成物が提供される。

【0013】また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、導電性微粒子（B）が、ATO及び／又はITOであることを特徴とする帯電防止ハードコート用組成物が提供される。

【0014】さらに、本発明の第3の発明によれば、第1の発明において、導電性微粒子（B）とシリコン系化合物（C）との配合量が、多官能アクリレート（A）100重量部に対して、それぞれ200～300重量部と20～60重量部とであることを特徴とする帯電防止ハードコート用組成物が提供される。

【0015】さらにまた、本発明の第4の発明によれば、第1の発明において、さらに、任意の光硬化剤またはラジカル開始剤が配合されてなることを特徴とする帯電防止ハードコート用組成物が提供される。

【0016】一方、本発明の第5の発明によれば、第1～4のいずれかの発明に記載の帯電防止ハードコート用組成物を硬化させて形成される帯電防止ハードコートであって、該帯電防止ハードコート表面の元素組成中に占めるSiの比率が、Si、C及びOの合計量に対して10～35原子%であることを特徴とする帯電防止ハードコートが提供される。

【0017】また、本発明の第6の発明によれば、基材フィルム上に、第5の発明に記載の帯電防止ハードコートが形成されてなる帯電防止ハードコート積層体フィルムが提供される。

【0018】さらに、本発明の第7の発明によれば、第6の発明において、帯電防止ハードコートを有する側と

反対の基材フィルム上に、粘着層が形成されてなることを特徴とする帯電防止ハードコート積層体フィルムが提供される。

【0019】さらにまた、本発明の第8の発明によれば、第7の発明において、粘着層が、アクリルポリマー100重量部とシラン化合物1〜20重量部とからなることを特徴とする帯電防止ハードコート積層体フィルムが提供される。

【0020】また、本発明の第9の発明によれば、第6又は7の発明において、最外層に、付加機能を有する膜が形成されてなることを特徴とする帯電防止ハードコート積層体フィルムが提供される。

【0021】さらに、本発明の第10の発明によれば、第9の発明において、付加機能を有する膜が、反射防止膜、IRカットフィルター、またはUVカットフィルターであることを特徴とする帯電防止ハードコート積層体フィルムが提供される。

【0022】他方、本発明の第11の発明によれば、第1〜4のいずれかの発明に記載の帯電防止ハードコート用組成物を基材フィルムに塗布し、乾燥、硬化させて形成される帯電防止ハードコートに、コロナ放電、プラズマ放電、低圧水銀ランプあるいはエキシマレーザーによる物理的処理、または有機溶剤によって硬化物表面を浸食し、Si元素量を制御する化学的処理から選ばれる任意の表面処理を行うことを特徴とする帯電防止ハードコートの製造方法が提供される。

【0023】また、本発明の第12の発明によれば、第11の発明において、帯電防止ハードコート用組成物の硬化が、紫外線照射または加熱により行われることを特徴とする帯電防止ハードコートの製造方法が提供される。

【0024】さらに、本発明の第13の発明によれば、第11の発明において、表面処理が、コロナ放電、プラズマ放電または低圧水銀ランプによることを特徴とする帯電防止ハードコートの製造方法が提供される。

【0025】さらにまた、本発明の第14の発明によれば、第13の発明において、表面処理が、大気圧近傍の圧力下、空気及び／又は希ガス雰囲気中で、一対の対向電極間に放電電流密度が0.2〜300mA/cm²となるように電界を印加して行われることを特徴とする帯電防止ハードコートの製造方法が提供される。

【0026】さらに、本発明の第15の発明によれば、第14の発明において、一対の対向電極間にパルス化された電界を印加し、電圧の立ち上がり時間が100μs以下で、且つパルス電界の強さが1〜100kV/cmの範囲であり、電界の周波数が0.5〜100kHzであることを特徴とする帯電防止ハードコートの製造方法が提供される。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明

する。

1. 多官能アクリレート (A)

本発明における多官能アクリレート (A) としては、特に限定されず、例えば、ペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトール (メタ) テトラアクリレート、ジペンタエリスリトール (メタ) テトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールグリシジル (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、及びこれらの誘導体、変性品等、が挙げられる。なお、上記の (メタ) アクリレートという用語は、本明細書中では、アクリレートであってもメタアクリレートであってもよいことを意味する。

【0028】さらに、上記多官能アクリレート (A) としては、例えば、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレートとジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートとの混合物である日本化薬社製；品番「DPHA」、変性品としては、ウレタン系多官能アクリレート等、が挙げられる。これらは、単独で使用されてもよいし、2種類以上併用されてもよい。

【0029】2. 導電性微粒子 (B)

本発明における導電性微粒子 (B) の材質としては、例えば、ATO (五酸化アンチモンでドーピングした酸化錫)、ITO (二酸化錫でドーピングした酸化インジウム)、Sb₂O₃、TiO₂、ZnO₂ 等が挙げられる。その中でも、ATO、ITOが好ましく用いられる。これらは、単独で使用されてもよいし、2種類以上併用されてもよい。また、上記導電性微粒子の粒径は、10〜30nmに制御されていることが必要であり、好ましくは、15〜25nmである。粒径が10nmより小さくなると、帯電防止ハードコートの光線透過率が低下し、製品用途が制限され、一方、30nmより大きくなると、ヘイズが高くなり問題となる。

【0030】上記導電性微粒子の配合量は、多官能アクリレート (A) 100重量部に対して50〜400重量部であることが好ましく、さらに好ましくは、200〜300重量部である。配合量が50重量部より少ないと、粒子の導電パスが切れて帯電防止性がでず、一方、配合量が400重量部より多いと、光線透過率が下がり (ヘイズが高くなり)、かつ脆くなるためハードコート性能も低下する。

【0031】3. シリコン系化合物 (C)

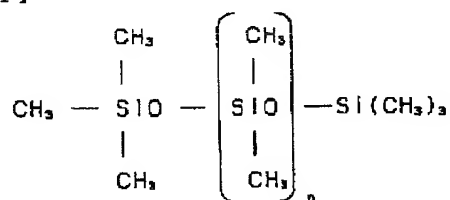
本発明におけるシリコン系化合物 (C) としては、有機物により表面処理されたシリカ粒子、オルガノポリシロキサン及びシリコンアクリレートよりなる群から選ばれる少なくとも1種のシリコン系化合物からなる。上記有

機物により表面処理されたシリカ粒子としては、例えば、図1、2の模式図に示したものが例示される。ここで、 Co-Si とは、コロイダルシリカを示し、図2において R^1 、 R^2 は、それぞれアルキル基を示す。なお、 R^1 と R^2 は、それぞれ異なってもよいし、同一のものであってもよい。上記有機物により表面処理されたシリカ粒子としては、東芝シリコン社製；品番「UVHC-1103」、「UVHC-1105」等があげられる。

【0032】上記有機物により表面処理されたシリカ粒子の粒径は、小さすぎると、硬化前の組成物の粘度が高くなるので帯電防止ハードコートを製造しにくくなり、大きすぎると、帯電防止ハードコートのヘイズ値が下がり、透明性が落ちることがあるため、通常 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは、 $0.2 \sim 0.7 \mu\text{m}$ が好ましい。また、上記オルガノポリシロキサンとしては、以下の構造のものが利用できる。

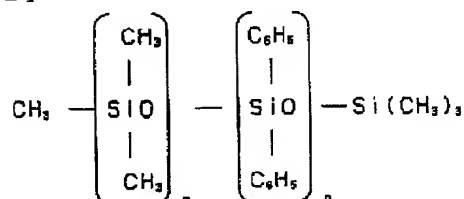
【0033】

【化1】



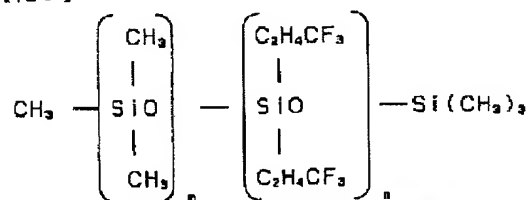
【0034】

【化2】



【0035】

【化3】



【0036】ここで、 m 、 n は0以上の整数であり、 $m \geq 0$ 、 $n \geq 0$ 、 $10 \leq m+n \leq 100$ が好ましく、より好ましくは $15 \leq m+n \leq 50$ である。 $m+n < 10$ の場合は硬度が低くなり、帯電防止ハードコート性能が劣る。また、 $m+n > 100$ の場合は、硬化前の組成物の粘度が高くなるので帯電防止ハードコートの製造が困難になる。

【0037】さらに、上記シリコンアクリレートは、一般式 $(\text{CH}_3\text{O})_m\text{SiR}^3\text{O}-\text{CO}-\text{CR}^4=\text{CH}_2$

で示されるものであり、 R^3 、 R^4 はそれぞれアルキル基を示す。なお、 R^3 と R^4 とは、それぞれ異なってもよいし、同一のものであってもよい。

【0038】上記シリコン系化合物(C)の配合量は、多官能アクリレート(A)100重量部に対して10~80重量部であり、好ましくは20~60重量部である。10重量部より少ないと、帯電防止ハードコートの表面硬度が低く密着性が向上しない。一方、80重量部より多いと、硬化後の帯電防止ハードコート内にクラックが発生し、ハードコート上に積層される付加機能を有する膜との密着性が低下する。

【0039】4. その他の成分

本発明の帯電防止ハードコート用組成物には、硬化前の組成物の粘度を調整するために、希釈溶媒を用いても良い。これらは、非重合性のものであれば特に限定されず、例えば、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、エチルセルソルブアセテート、イソプロピルアルコール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。これらは、単独で使用されてもよいし、2種類以上併用されてもよい。

【0040】また、本発明の帯電防止ハードコート用組成物には、硬化の促進をはかるために開始剤、光硬化剤等を用いることができるが、多官能アクリレート(A)中に存在するアクリロイル基の重合反応を開始し促進するものであれば、特に限定されるものではない。

【0041】例えば、紫外線照射により硬化させる場合は、従来公知の光重合開始剤(光硬化剤)を用いることができ、代表的なものとしては、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、キサントン、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、N,N,N',N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、その他チオキサント系化合物等が挙げられる。

【0042】また、加熱による硬化を行う場合は、従来公知の開始剤(ラジカル開始剤)を用いることができ、代表的なものとしては、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ヒドロパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート等が挙げられる。これら開始剤は、単独で使用されてもよいし、2種類以上併用されてもよい。

【0043】さらに、本発明の帯電防止ハードコート用組成物には、必要に応じて、性能を損なわない範囲で、顔料、充填剤、界面活性剤、分散剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等が使用されてもよい。これらは、単独で使用されてもよいし、2種類以上併用されてもよい。

い。

【0044】5. 帯電防止ハードコート

本発明の帯電防止ハードコートは、前述した多官能アクリレート（A）、導電性微粒子（B）及びシリコン系化合物（C）を含有する組成物を硬化させて形成される。その際、形成されるハードコートは、基材フィルム上に設けられてもよい。

【0045】上記使用される基材フィルムの材質は、透明性のあるものであれば、特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、再生セルロース、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネート（PC）、ポリイミド、ナイロン等が挙げられる。好ましくは、透明性の優れているトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートである。

【0046】本発明では、帯電防止ハードコートを形成するには、前述の帯電防止ハードコート用組成物を基材フィルム上に塗布し、乾燥、硬化することが好ましい。これら硬化前のハードコート組成物の塗布の順は、特に限定されず、多官能アクリレート（A）、導電性微粒子（B）及びシリコン系化合物（C）を混合して塗布しても、また、それぞれを組み合わせ塗布してもよい。

【0047】その際、上記組成物を基材フィルム上に塗布する方法としては、公知のスプレーコート、グラビアコート、ロールコート、バーコート等の塗工法を用いることができる。塗布量は、必要とされる物性を考慮し、所望の厚さとなるように調整される。

【0048】また、上記のようにして基材フィルム上に塗布し、乾燥させた組成物を硬化させる方法としては、特に限定されず、例えば、紫外線照射、加熱等による公知の方法で行うことができる。紫外線照射により硬化させる場合は、硬化に用いられるエネルギー線源としては、例えば、高圧水銀ランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、窒素レーザー、電子線加速装置、放射性元素などの線源が使用される。エネルギー線源の照射量は、紫外線波長365nmでの積算露光量として、50～5000mJ/cm²が好ましい。照射量が、50mJ/cm²未満の場合は、硬化が不十分となるため、帯電防止ハードコートの耐摩耗性や硬度が低下することがある。また、5000mJ/cm²を超えると、得られる帯電防止ハードコートが着色して透明性が低下することがある。

【0049】ところで、本発明の帯電防止ハードコートでは、上記組成物を硬化させたもの（以下「硬化物」という。）の表面の元素組成中に占めるSiの比率が、Si、C、及びOの合計量に対して10～35原子%であることが必要である。その際、上記表面のSiの比率は、ESCAによって分析され、Si量/（Si量+C

量+O量）で算出される。

【0050】上記硬化物表面における元素組成中に占めるSiの比率は、10原子%より少ないと、表面に露出する-SiO-の割合が低下するため、その上に積層される付加機能を有する膜との密着性が向上されず、一方、35原子%を超えると、帯電防止ハードコートにクラックが入り、積層される付加機能を有する膜との密着性が低下する。好ましくは11～30原子%である。

【0051】ここで、上記硬化物の表面とは、最表面より50～1500nmの深さ程度のことをいい、好ましくは100～800nmの深さ程度のことをいう。

【0052】上記帯電防止ハードコートの厚みは、1～15μmが好ましく、より好ましくは2～8μmである。膜厚が、1μmより薄すぎると硬度が下がることがあり、15μmより厚すぎると帯電防止ハードコート自体にクラックが発生し、ハードコート上に積層される付加機能を有する膜との密着性が低下することがある。

【0053】6. 帯電防止ハードコートの製造方法
本発明では、上記硬化物表面における元素組成中に占めるSiの比率を上記の範囲にする方法としては、硬化物表面をマイルドにエッチングし、-SiO-結合を露出させる効果のあるものであれば、特に限定されないが、コロナ放電、プラズマ放電、低圧水銀ランプ、エキシマレーザーによる物理的处理等、有機溶剤によって硬化物表面を浸食し、Si元素量を制御する化学的处理等が挙げられる。その中でも、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、低圧水銀ランプによる処理方法が効果が高く好ましい。

【0054】上記方法により表面処理される深さは、硬化物へのダメージがなければ特に限定されず、50～1500nm程度であることが好ましく、さらに好ましくは100～800nmである。50nmより浅いと、-SiO-結合生成が少なく十分な密着性が得られない場合がある。また、1500nmを超えると、基材へのダメージが大きく、帯電防止ハードコートとハードコート上に積層される付加機能を有する膜との間で界面剥離が発生する場合がある。

【0055】本発明の帯電防止ハードコートの製造方法では、大気圧近傍の圧力とは、 $1.33 \times 10^4 \sim 10.64 \times 10^4$ Paの圧力をいい、中でも、圧力調整が容易で装置構成が容易となる $9.31 \times 10^4 \sim 10.37 \times 10^4$ Paの圧力範囲とすることが好ましい。

【0056】本発明における表面処理は、空気及び／又は希ガス雰囲気中で行うことが好ましい。その際、使用される希ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン、窒素などが挙げられる。アルゴン雰囲気下では、空気雰囲気下に行う表面処理に比べ、よりマイルドに表面処理が行われるため好ましい。

【0057】本発明における対向電極間の放電電流密度

は、低くなると表面処理抜け部分が発生し、密着性向上が期待しにくく、高くなると、ハードコート表面の有機物が分解し、密着性が低下することがあるため、 $0.2 \sim 300 \text{ mA/cm}^2$ であることが好ましく、さらに好ましくは、 $5 \sim 200 \text{ mA/cm}^2$ である。

【0058】ここで、本発明における電極間の放電電流密度とは、放電により電極間に流れる電流値を、放電空間における電流の流れ方向と直交する方向の面積で除した値をいい、電極として平行平板型のものを用いた場合には、その対向面積で上記電流値を除した値に相当する。

【0059】また、上記電極間にパルス化された電界を印加する場合には、パルス化された電流が流れるが、この場合にはそのパルス電流の最大値、つまりピークピーク値を、上記の面積で除した値をいう。

【0060】本発明において、電極間にパルス化された電界を印加する場合には、従来の交流波に代えて、パルス波形にすることで、より短時間でマイルドにハードコート表面を均一に表面処理を行うことが可能になる。その際、そのパルス波形としては、特に限定されるものではないが、図3(A)、(B)に例示するようなインパルス型や、(C)に例示するような方形波型、(D)に例示するような変調型等を用いることができる。この図3には、印加電圧が正負の繰り返しであるものを例示したが、正、又は、負のいずれかの極性のみのパルス電圧、所謂、片波状のパルス電圧を印加してもよい。

【0061】本発明において、電極間に印加するパルス電圧は、そのパルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短い程、プラズマ発生の際のガスの電離が、効率よく行われる。このため、電極間に印加するパルス電圧の立ち上がりは、 $100 \mu\text{s}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $10 \mu\text{s}$ 以下である。 $100 \mu\text{s}$ をこえると、放電状態がアーク放電に移行し易く、不安定なものとなる。また、このような高速立ち上がり時間のパルス電界によって電子密度の高い放電状態を実現する効果がある。

【0062】パルス電圧の立ち下がり時間は、特に規定されないが、立ち上がり時間と同程度に高速であることが好ましく、より好ましくは $100 \mu\text{s}$ 以下である。また、立ち上がり／立ち下がり時間の上限は、特に限定しないが、電源装置等を勘案すると $40 \mu\text{s}$ 以上が現実的である。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化の向きが連続して正である時間をいい、立ち下がり時間とは、電圧変化の向きが連続して負である時間を指すものとする。

【0063】本発明におけるパルス電界の強さは、低すぎると放電がまばらになり、均一な表面処理がしにくくなる。一方、強すぎると、ハードコート表面がダメージを受け、ハードコート上に積層される付加機能を有する膜との密着性が向上しにくくなる。このため、 $1 \sim 10$

0 kV/cm であることが好ましく、さらに好ましくは、 $5 \sim 60 \text{ kV/cm}$ である。

【0064】また、電極間に形成するパルス電界は、そのパルス波形、立ち上がり及び立ち下がり時間、及び、周波数を適宜に変調されていてもよい。ところで、パルス電界は、周波数が高く、パルス幅が短い方が、高速処理には適している。

【0065】本発明において対向電極間に印加するパルス電界の周波数は、小さすぎると、放電がまばらになり、一方大きすぎると、ハードコート表面がダメージを受け、ハードコート上に積層される付加機能を有する膜との密着性が向上しにくい。そのため、通常、 $0.5 \sim 100 \text{ kHz}$ の範囲とすることが好ましく、より好ましくは $2 \sim 40 \text{ kHz}$ である。

【0066】また、パルス電界におけるパルス継続時間は、 $1 \sim 1000 \mu\text{s}$ であることが好ましく、より好ましくは $3 \sim 200 \mu\text{s}$ である。 $1 \mu\text{s}$ 未満であると、放電が不安定なものとなり、一方、 $1000 \mu\text{s}$ を超えると、アーク放電に移行し易くなる。

【0067】上記した表面処理は、表面処理前の硬化物を加熱したり冷却してもよいが、室温でも充分に処理することができる。

【0068】7. 帯電防止ハードコート積層体フィルム
本発明の帯電防止ハードコート積層体フィルムにおいては、帯電防止ハードコートに、基材フィルムを介して粘着層が積層されていてもよい。基材フィルムとしては、前述したものを用いられる。

【0069】上記粘着層としては、基材フィルムや帯電防止ハードコートが装着されるガラスもしくはプラスチックプレート等の光学部品を強固に接着でき、しかも高温、高湿の条件下におかれても発泡しないものが好ましく、例えば、アクリル系粘着剤が好適に用いられる。これらの中でも、特に好ましい粘着剤としては、アクリルポリマー100重量部と、シラン化合物1～20重量部とからなる配合が挙げられる。

【0070】上記アクリルポリマーとしては、例えば、アルキル(メタ)アクリレートを主成分とするアクリル系共重合体が挙げられる。上記アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*sec*-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、*n*-ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、アセチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これら

は単独で使用されてもよいし、また2種類以上併用されてもよい。

【0071】上記アルキル(メタ)アクリレート含有量は、少なくなると凝集力が高くなり十分な感圧接着性が得られにくく、また多くなると凝集力が低くなり十分な剪断強度が得られにくいため、上記アクリル系共重合体中、好ましくは50~98重量%であり、より好ましくは70~95重量%である。

【0072】上記アクリル系共重合体中には、必要に応じて他のビニル系モノマーが共重合されてもよく、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、(無水)マレイン酸、(無水)フマル酸、カルボキシエチルアクリレート等のカルボキシアルキル(メタ)アクリレート類等のカルボキシル基含有ビニルモノマー、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変成(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等の水酸基含有ビニルモノマー、(メタ)アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルラウロラクタム、(メタ)アクリロイルモルホリン、(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の窒素含有ビニルモノマー、酢酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、イソボルニル(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらは単独で共重合していてもよいし、また2種類以上併用して共重合していてもよい。

【0073】上記他のビニル系モノマーの含有量は、少なくなると凝集力が低くなり十分な剪断強度が得られにくく、また多くなると凝集力が高くなり十分な感圧接着性が得られにくいため、上記アクリル系共重合体中、好ましくは2~50重量%であり、より好ましくは5~30重量%である。

【0074】上記アクリル系共重合体を得る方法としては、重合反応の制御が行い易いという点から溶液重合が好ましく、その際には、一般に熱重合開始剤が用いられる。上記熱重合開始剤としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、イソブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、P-クロロベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジイソプロピルベンゼン

ハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジ-t-ブチルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、1,1-ジ-t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン等のパーオキシケタール類、t-ブチルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーカーボネート類等の有機過酸化物の他に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、1,1'-アゾビス-1-シクロヘキサノカルボニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、4,4'-アゾビス-4-シアノバレリクアシッド、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロライド等のアゾビス系化合物が挙げられる。

【0075】上記アクリル系共重合体を重合する際に、重合反応のばらつきを抑え、得られる共重合体の分子量を適切に調節する目的で連鎖移動剤が添加されてもよく、例えば、n-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、β-メルカプトプロピオン酸、β-メルカプトプロピオン酸オクチル、β-メルカプトプロピオン酸メトキシブチル、トリメチロールプロパントリス(β-チオプロピオネート)、チオグリコール酸ブチル、プロパンチオール類、ブタンチオール類、チオホスファイト類等のチオール化合物や四塩化炭素等のハロゲン化合物等が挙げられる。

【0076】上記重合方法で得られたアクリル系共重合体の重量平均分子量は、低いと十分な応力緩和性が得られにくくなるため、80万以上が好ましく、更に好ましくは100万以上である。

【0077】上記アクリル系共重合体は、架橋剤により架橋されていてもよく、上記架橋剤としては、一般の溶剤型粘着剤に用いられるようなアクリル系共重合体中の極性基と反応可能なものは全て使用可能であり、例えば、トリレンジイソシアネート(TDI)、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、キシレンジイソシアネート(XDI)、トリメチロールプロパン変成TDI等のイソシアネート系架橋剤、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等のエポキシ系架橋剤、N,N-ヘキサメチレン-1,6-ビス(1-アジ

リジンカルボキシアミド)等のアジリジン系架橋剤等が挙げられる。

【0078】一方、粘着剤のもう1つの成分である前記シラン化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン等のクロロシラン、メチルハイドロジェンシリコーンが挙げられる。

【0079】本発明における粘着層としては、基材フィルムと帯電防止ハードコートが装着されるガラスもしくはプラスチックプレートとを粘着させ、高温(80℃)、高湿(60℃×95%)で放置後も再剥離性に優れたものが適している。それを実現するには、上記アクリルポリマー100重量部にシラン化合物1~20重量部を配合させたものが好ましい。シラン化合物の配合量は、少なすぎると再剥離性が悪く、多すぎると密着性が低く剥がれやすいので、上記範囲が好ましい。より好ましくは、アクリルポリマー100重量部に対して3~10重量部である。

【0080】本発明の粘着層を構成する粘着剤には、必要に応じて透明性等の光学特性を損なわない範囲で粘着付与樹脂が添加されてもよい。

【0081】上記粘着付与樹脂としては、例えば、C5系及びC9系石油樹脂、ロジン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、クマロン・インデン樹脂、不均化ロジンエステル樹脂、重合ロジン樹脂、重合ロジンエステル樹脂、キシレン樹脂、スチレン樹脂及びそれらの水素添加物等が挙げられ、これらは単独で使用されてもよいし、または2種類以上併用されてもよい。粘着付与樹脂は、粘着剤中では未架橋成分となるため、添加量が多くなると凝集力が低くなり、十分な耐熱性や耐湿性が得られにくくなるため、添加量は上記アクリルポリマー100重量部に対して30重量部以下が好ましい。

【0082】上記粘着層の厚みは、薄くなると帯電防止ハードコートが装着されるガラスやプラスチックプレートとの密着力が低下することがあり、また高温高湿条件下では熱収縮時の応力で界面破壊を起こしやすくなり、一方、厚くなると粘着剤中の残留溶剤が増加し、高温条件下で発泡が発生しやすくなるので望ましくなく、そのため、好ましくは5~35μm、より好ましくは10~30μmである。

【0083】さらに、本発明の帯電防止ハードコート積層体フィルムにおいては、帯電防止ハードコートには、最外層に付加機能を有する膜を積層してもよい。積層される付加機能を有する膜としては、特に限定されず、反射防止膜、IRカットフィルター、UVカットフィルター等の用途が挙げられる。

【0084】また、上記それぞれの用途により、用いる膜種が異なり、使用される化合物も異なるが、通常使用される化合物としては、例えば、 TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 MgF_2 等の金属化合物、また、Au、Ag、Cu、Pt等の金属単体などが挙げられる。

【0085】上記付加機能を有する膜の膜厚は、特に限定されず、用途や目的によって変わるが、光学材料として使用される膜の場合、通常5~300nmであることが好ましい。

【0086】なお、その際、上記付加機能を有する膜の積層方法は、特に限定されず、スパッタリング、蒸着法、CVD法、塗工等が挙げられる。

【0087】さらにまた、本発明の帯電防止ハードコート積層体フィルムにおいて、帯電防止ハードコート及びその最外層に付加機能を有する膜を積層した帯電防止ハードコートの最外層には、適宜、防汚層を形成してもよく、特に指紋汚れなどの人体からの油汚れに対する拭き取り性に優れたものとして、撥水性、撥油性を持つものがよく、撥水性としては、接触角が80度以上、また、撥油性としては、接触角が50度以上のものが適している。このような性能を持つものとしては、例えば、フッ素系シランカップリング剤や長鎖アルキル系シランカップリング剤等が挙げられる。

【0088】

【実施例】以下、本発明について実施例および比較例を掲げてさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例および比較例における帯電防止ハードコートフィルムの各物性は、次に示す評価方法で測定した。

【0089】(1) 表面Si元素量

表面処理後の帯電防止ハードコート層のSi元素量の比率は、ESCAによって分析し、 $Si量 / (Si量 + C量 + O量)$ (%)で算出した。

(2) 鉛筆硬度

帯電防止ハードコートフィルムの鉛筆硬度をJIS-K6894に準じて評価し、5回の測定で3回以上鉛筆芯の痕が残らないものを良好とした。(表2には、3Hによる試験の結果、5回とも痕が残らない場合を、3H5/5のように表記した。)

(3) 耐擦傷性

上記帯電防止ハードコートフィルムをスチールウール(#0000)の200g/cm²加圧下で30回擦った後、傷の無いものには○、傷が有るものには×を記した。

(4) テープ剥離試験

a) 耐久後剥離性; 60℃、95%RHの条件で1000時間後

b) UV後剥離性; UV照射(フェードメーター)300時間後

帯電防止ハードコートフィルムを、上記a) b)の耐久試験を行い、試験後の帯電防止ハードコートフィルム表面にカッターナイフで1mm×1mmの基盤目を100ブロック作成し、JIS D0202に準じてテープ剥離試験を行った。剥離試験後、剥離せずに残った数を示した。(テープ剥離試験により、反射防止層が剥がれず密着性が良好な場合を100/100のように表記した。)

(5) 表面抵抗値の測定

帯電防止ハードコートフィルム(10cm×10cm)の表面を、2点式表面抵抗測定器(HI-Resistance Tester Model TR-3東洋エレクトロニクス製)で5点測定し、その平均値を示した。(表1には、例えば $3.0 \times 10^7 \Omega/\square$ を $3.0E+07$ のように表記した。)

(6) 耐熱性試験後の粘着層の剥離強度の測定

粘着層付帯電防止ハードコートフィルムをガラス板に貼り合わせたまま80℃で1000時間の耐熱性試験を行い、その後23℃、相対湿度50%で24時間放置してなじませ、25mm幅の試験片を作成し、引っ張り試験機を用いて90°方向に300mm/minの速度にて剥離強度を測定した。ガラス板に粘着層が残らずに再剥離性が良好だったものを○で示した。

【0090】実施例1

<帯電防止ハードコートの作製>多官能アクリレート(日本化薬社製、DPHA)100重量部に対して、表面処理コロイダルシリカ塗料(GE東芝シリコン社製、UVHC-1105)45重量部と導電性微粒子としてATO(平均粒径20nm:15~25nm)300重量部とを配合した混合溶液を、メチルエチルケトンで上記混合溶液分が55%になるように希釈し組成物を調製した。次に、基材フィルムとして透明なPETフィルム(帝人社製PET、OFW-188)の片面に、マイクログラビアコーターによって、上記組成物を塗工し、加熱乾燥した後、300mJ/cm²で紫外線ランプを照射し、厚さ5μmの帯電防止ハードコートを作製した。

【0091】<表面処理>上記帯電防止ハードコートの表面をパルス電界の強さ15kV/cm、周波数6kHz、パルス立ち上がり時間5μs、放電電流密度4.5mA/cm²でワイヤー電極を用いてコロナ放電処理を施した。上記コロナ放電処理された帯電防止ハードコート層表面をESCAで表面分析し、Si量/(Si量+C量+O量)を求めたところ、コロナ放電処理前が9原子%であるのに対し、コロナ放電処理後は15原子%で

あった。

【0092】<無機薄膜層の形成>上記表面処理された帯電防止ハードコートの上に、スパッタリング法を用いて、SiO₂膜を350nm成膜した。以下、これを帯電防止ハードコートフィルムという。得られた帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表1に示した。

【0093】実施例2

導電微粒子としてATOの代わりにITOを250重量部使用した以外は、実施例1と同様に操作を行い、帯電防止ハードコートフィルムを得た。得られた帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表1に示した。

【0094】実施例3

表面処理方法として、コロナ処理の代わりに、電力20W、電圧56V、電流0.375Aの低圧水銀ランプ(184.9nm、253.7nmで強力なスペクトル光線を発生するランプ)を用いて、30秒間表面処理した以外は、実施例1と同様に操作を行い、帯電防止ハードコートフィルムを得た。得られた帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表1に示した。

【0095】実施例4

<粘着層の作製>温度計、攪拌機、還流冷却管、窒素ガス導入管および滴下ロートを備えた5つ口セパラブルフラスコ中に、2-エチルヘキシルアクリレート48.8重量部、n-ブチルアクリレート46重量部、アクリル酸5重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート0.2重量部、n-ドデシルメルカプタン0.03重量部、および酢酸エチル100重量部を添加し、攪拌することにより均一に混合した後、昇温しながら窒素ガスで30分間バージすることにより系内の溶存酸素を除去した。次いで、70℃に保持した状態で0.03重量部のベンゾイルパーオキサイドを3重量部の酢酸エチルに溶解した開始剤溶液を滴下ロートにより滴下した後、窒素雰囲気下で15時間反応させることにより、GPCによる重量平均分子量90万のアクリル系共重合体を得た。更に反応後、酢酸エチルで希釈し、固形分40重量%のアクリル系共重合体の溶液を得た。

【0096】更に、アクリル系共重合体の固形分100重量部に対して、架橋剤としてトリメチロールプロパン変成TDI(日本ポリウレタン社製、商品名「コロネットL」、固形分45重量%)を1.0重量部添加し、更にシリコン化合物として、メチルヒドロジェンシリコン(信越シリコン社製、商品名「KF-99」)を5重量部添加し、粘着剤を得た。

【0097】上記粘着剤を実施例1で得られた帯電防止ハードコートフィルムのPETフィルム側に塗工し、100℃のオープン中で5分間乾燥することにより、厚さ25μmの粘着層付帯電防止ハードコートフィルムを得

た。上記粘着層付帯電防止ハードコートフィルムを1週間放置した後、100mm×100mmの大きさに切断し、ガラス板の積層面に気泡が入らないようにラミネーターで貼り合わせた。得られた粘着層付帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表1に示した。

【0098】実施例5

実施例4の粘着剤に用いられたメチルヒドロジェンシリコンを10重量部に変更した以外は、実施例4と同様に操作を行い、粘着層付帯電防止ハードコートフィルムを作製した。得られた粘着層付帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表1に示した。

【0099】実施例6

実施例4の粘着剤に用いられたメチルヒドロジェンシリコンを15重量部に変更した以外は、実施例4と同様に操作を行い、粘着層付帯電防止ハードコートフィルムを作製した。得られた粘着層付帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表1に示した。

【0100】比較例1

表面処理を行わなかった以外は、実施例1と同様に操作を行い、帯電防止ハードコートフィルムを得た。得られた帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で*

*評価し、その評価結果を表1に示した。

【0101】比較例2

導電性微粒子(ATO)を40重量部使用した以外は、実施例1と同様に操作を行い、帯電防止ハードコートフィルムを得た。得られた帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表1に示した。

【0102】比較例3

表面処理コロイダルシリカ含有塗料(GE東芝シリコン社製、UVHC-1105)を120重量部使用した以外は、実施例1と同様に操作を行い、帯電防止ハードコートフィルムを得た。コロナ放電による表面処理後のSi比率は45原子%であった。得られた帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表1に示した。

【0103】比較例4

表面処理条件のうちパルス電界の強さを0.5kV/cmにした以外は、実施例1と同様に操作を行い、帯電防止ハードコートフィルムを得た。得られた帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表1に示した。

【0104】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
表面Si量	15	15	15	9	15	45	15
鉛筆硬度	3H 4/5	3H 5/5	3H 4/5	3H 5/5	3H 4/5	3H 3/5	3H 4/5
耐擦傷性	○	○	○	×	○	×	○
耐久後割離性	100/100	100/100	100/100	10/100	100/100	40/100	20/100
UV後割離性	100/100	100/100	100/100	35/100	100/100	50/100	30/100
表面抵抗	3.0E+07	5.0E+05	3.0E+07	2.0E+07	1E+12以上	1.0E+08	3.0E+07

	実施例4	実施例5	実施例6
耐熱後剥離強度 (kg/2.54cm)	2	1.64	0.6
再剥離の有無	○	○	○

【0105】

【発明の効果】本発明は、上述構成よりなるので、これにより帯電防止性能を有する表面硬度の優れた帯電防止ハードコートが形成される。さらに、帯電防止ハードコートの表面の元素組成中に占めるSiの比率が、Si、C、及びOの合計量に対して10~35原子%となるように表面処理が施されることによって、帯電防止ハードコートと付加機能を有する膜との密着性及び表面硬度を飛躍的に向上することができる。しかも、導電性微粒子にATO及び/又はITOを用いることによって、極めて安定した帯電防止性能を発揮することができる。また、基材フィルムを介して粘着層を設けることによって、帯電防止ハードコートが装着されるガラス等の光学部品を強固に接着することができる。

【0106】また、本発明のディスプレイ用反射防止フ

ィルムの製造方法は、上述する処理条件により放電処理を施すため、帯電防止ハードコートと無機薄膜とがさらに強固に密着したディスプレイ用反射防止フィルムが得られ、従来、低圧力下で行われていた放電処理が、大気圧近傍で、短時間にできるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機物により表面処理コートされたシリカ粒子の一例を示す説明図である。

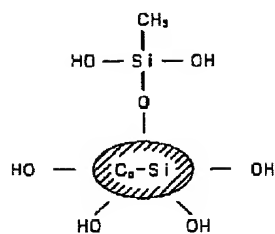
【図2】有機物により表面処理コートされたシリカ粒子の別の例を示す説明図である。

【図3】本発明において一対の電極間に印加するパルス電圧の波形の例を示す説明図である。

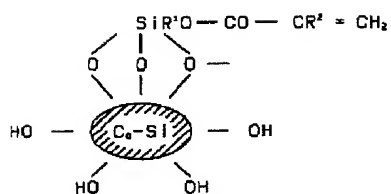
【符号の説明】

Co-Si コロイダルシリカ

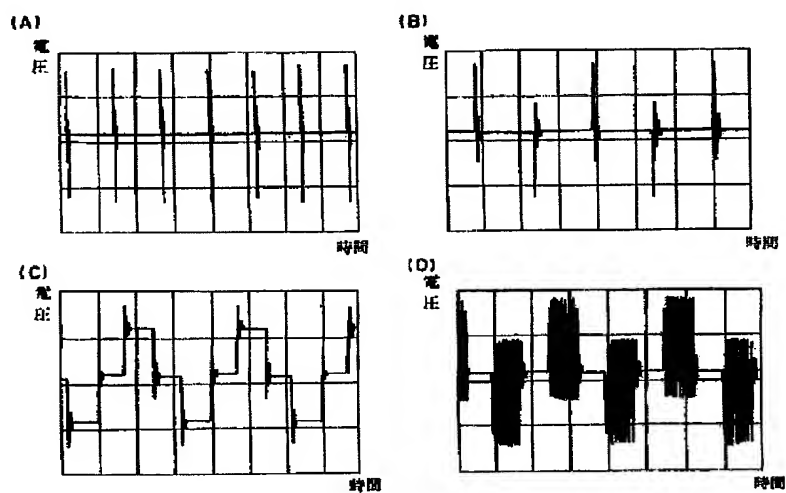
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 09 D 7/12

183/04

C 09 J 7/02

133/00

識別記号

F I

C 09 D 7/12

183/04

C 09 J 7/02

133/00

テーマコード(参考)

Z

F ターム(参考) 4D075 AC25 BB49Z CA02 CA13
CA22 DA23 DB13 DB31 DC24
EA07 EB42 EC37
4F100 AA20 AA20A AA28A AA29A
AA33A AH06A AH06C AK25A
AK25C AK42 AL05A AR00C
AT00B BA02 BA03 BA04
BA07 CA30A CB05C DE01A
EH462 EJ082 EJ422 EJ512
EJ542 EJ552 EJ582 EJ612
EJ642 EJ862 GB41 JD09D
JD10D JG01A JG03A JK12A
JL13C JM02D JN06D
4J004 AA02 AA10 AA11 AB01 CC02
CC03 EA04 FA01
4J038 DL032 FA111 FA151 FA212
HA216 HA446 KA03 KA06
KA15 NA20 PA17 PB03 PC08
4J040 DF001 DF031 EK002 EK032
JA09 JB09 LA09 MB03 MB09

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] polyfunctional -- acrylate -- (-- A --) -- 100 -- weight -- the section -- receiving -- particle size -- ten - 30 -- nm -- it is -- conductivity -- a particle -- (-- B --) -- 50 - 400 -- weight -- the section -- the organic substance -- surface treatment -- carrying out -- having had -- a silica -- a particle -- organopolysiloxane -- and -- silicon -- acrylate -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having -- at least -- one -- a sort -- silicon -- a system -- a compound -- (-- C --) -- ten - 80 -- weight -- the section -- blending -- becoming -- antistatic -- a rebound ace court -- ** -- a constituent .
- [Claim 2] The constituent for antistatic rebound ace courts according to claim 1 with which a conductive particle (B) is characterized by being ATO and/or ITO.
- [Claim 3] The constituent for antistatic rebound ace courts according to claim 1 with which the loadings of a conductive particle (B) and a silicon system compound (C) are characterized by being with the 200 - 300 weight section and 20 - 60 weight section, respectively to the polyfunctional (acrylate A) 100 weight section.
- [Claim 4] Furthermore, the constituent for antistatic rebound ace courts according to claim 1 characterized by coming to blend the photo-curing agent or radical initiator of arbitration.
- [Claim 5] The antistatic rebound ace court which is an antistatic rebound ace court which any 1 term of claims 1-4 is made to harden the constituent for antistatic rebound ace courts of a publication, and is formed, and is characterized by the ratio of Si occupied in the elementary composition of this antistatic rebound ace court front face being ten to 35 atom % to the total quantity of Si, C, and O.
- [Claim 6] The antistatic rebound ace court layered product film with which it comes to form an antistatic rebound ace court according to claim 5 on a base material film.
- [Claim 7] The antistatic rebound ace court layered product film according to claim 6 characterized by coming to form an adhesive layer on a base material film opposite to the side which has an antistatic rebound ace court.
- [Claim 8] The antistatic rebound ace court layered product film according to claim 7 characterized by an adhesive layer consisting of the acrylic polymer 100 weight section, and the silane compound 1 - 20 weight sections.
- [Claim 9] The antistatic rebound ace court layered product film according to claim 6 or 7 characterized by coming to form the film which has an addition function in the outermost layer.
- [Claim 10] The antistatic rebound ace court layered product film according to claim 9 with which the film which has an addition function is characterized by being an antireflection film, IR cut-off filter, or UV cut-off filter.
- [Claim 11] The manufacture approach of the antistatic rebound ace court characterized by performing surface treatment of the arbitration chosen from the chemical preparation which corrodes a hardened material front face to the antistatic rebound ace court which apply the constituent for antistatic rebound ace courts of a publication to a base material film, and any 1 term of claims 1-4 is made to dry and harden it, and is formed, and controls the amount of Si elements by the physical processing by corona discharge, plasma discharge, the low-pressure mercury lamp, or the excimer laser, or the organic solvent to it.
- [Claim 12] The manufacture approach of the antistatic rebound ace court according to claim 11 characterized by performing hardening of the constituent for antistatic rebound ace courts by UV irradiation or heating.
- [Claim 13] The manufacture approach of an antistatic rebound ace court according to claim 11 that surface treatment is characterized by being based on corona discharge, plasma discharge, or a low-pressure mercury lamp.
- [Claim 14] The manufacture approach of the antistatic rebound ace court according to claim 13 characterized by for surface treatment impressing electric field and performing it in air and/or a rare-gas ambient atmosphere under the pressure near the atmospheric pressure so that a discharge current consistency may serve as 0.2 - 300 mA/cm2 between the counterelectrodes of a pair.
- [Claim 15] The manufacture approach of the antistatic rebound ace court according to claim 14 characterized by impressing the pulse-ized electric field between the counterelectrodes of a pair, and for the build up time of an electrical potential difference being 100 or less microseconds, and for pulse field strength being the range of 1 - 100

kV/cm, and the frequency of electric field being 0.5-100kHz.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

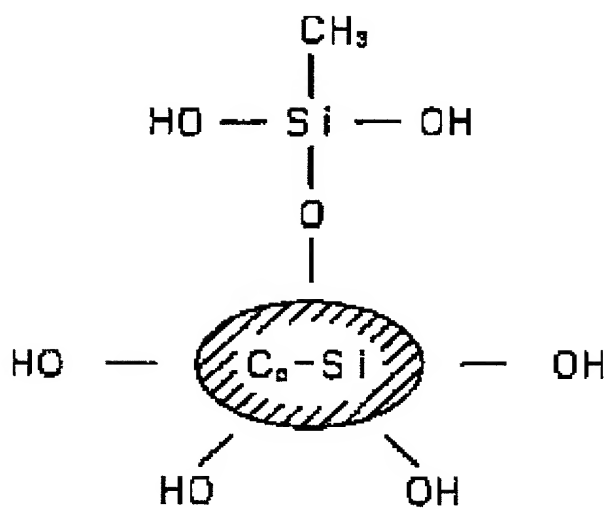
CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] polyfunctional -- acrylate -- (-- A --) -- 100 -- weight -- the section -- receiving -- particle size -- ten - 30 -- nm -- it is -- conductivity -- a particle -- (-- B --) -- 50 - 400 -- weight -- the section -- the organic substance -- surface treatment -- carrying out -- having had -- a silica -- a particle -- organopolysiloxane -- and -- silicon -- acrylate -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having -- at least -- one -- a sort -- silicon -- a system -- a compound -- (-- C --) -- ten - 80 -- weight -- the section -- blending -- becoming -- antistatic -- a rebound ace court -- ** -- a constituent .
- [Claim 2] The constituent for antistatic rebound ace courts according to claim 1 with which a conductive particle (B) is characterized by being ATO and/or ITO.
- [Claim 3] The constituent for antistatic rebound ace courts according to claim 1 with which the loadings of a conductive particle (B) and a silicon system compound (C) are characterized by being with the 200 - 300 weight section and 20 - 60 weight section, respectively to the polyfunctional (acrylate A) 100 weight section.
- [Claim 4] Furthermore, the constituent for antistatic rebound ace courts according to claim 1 characterized by coming to blend the photo-curing agent or radical initiator of arbitration.
- [Claim 5] The antistatic rebound ace court which is an antistatic rebound ace court which any 1 term of claims 1-4 is made to harden the constituent for antistatic rebound ace courts of a publication, and is formed, and is characterized by the ratio of Si occupied in the elementary composition of this antistatic rebound ace court front face being ten to 35 atom % to the total quantity of Si, C, and O.
- [Claim 6] The antistatic rebound ace court layered product film with which it comes to form an antistatic rebound ace court according to claim 5 on a base material film.
- [Claim 7] The antistatic rebound ace court layered product film according to claim 6 characterized by coming to form an adhesive layer on a base material film opposite to the side which has an antistatic rebound ace court.
- [Claim 8] The antistatic rebound ace court layered product film according to claim 7 characterized by an adhesive layer consisting of the acrylic polymer 100 weight section, and the silane compound 1 - 20 weight sections.
- [Claim 9] The antistatic rebound ace court layered product film according to claim 6 or 7 characterized by coming to form the film which has an addition function in the outermost layer.
- [Claim 10] The antistatic rebound ace court layered product film according to claim 9 with which the film which has an addition function is characterized by being an antireflection film, IR cut-off filter, or UV cut-off filter.
- [Claim 11] The manufacture approach of the antistatic rebound ace court characterized by performing surface treatment of the arbitration chosen from the chemical preparation which corrodes a hardened material front face to the antistatic rebound ace court which apply the constituent for antistatic rebound ace courts of a publication to a base material film, and any 1 term of claims 1-4 is made to dry and harden it, and is formed, and controls the amount of Si elements by the physical processing by corona discharge, plasma discharge, the low-pressure mercury lamp, or the excimer laser, or the organic solvent to it.
- [Claim 12] The manufacture approach of the antistatic rebound ace court according to claim 11 characterized by performing hardening of the constituent for antistatic rebound ace courts by UV irradiation or heating.
- [Claim 13] The manufacture approach of an antistatic rebound ace court according to claim 11 that surface treatment is characterized by being based on corona discharge, plasma discharge, or a low-pressure mercury lamp.
- [Claim 14] The manufacture approach of the antistatic rebound ace court according to claim 13 characterized by for surface treatment impressing electric field and performing it in air and/or a rare-gas ambient atmosphere under the pressure near the atmospheric pressure so that a discharge current consistency may serve as 0.2 - 300 mA/cm2 between the counterelectrodes of a pair.
- [Claim 15] The manufacture approach of the antistatic rebound ace court according to claim 14 characterized by impressing the pulse-ized electric field between the counterelectrodes of a pair, and for the build up time of an electrical potential difference being 100 or less microseconds, and for pulse field strength being the range of 1 - 100

kV/cm, and the frequency of electric field being 0.5-100kHz.

[Translation done.]



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the antistatic rebound ace court using the constituent for antistatic rebound ace courts and it which have the constituent for antistatic rebound ace courts, an antistatic rebound ace court, its manufacture approach and an antistatic rebound ace court layered product film, and the stable antistatic engine performance used suitable for an image display device etc. in more detail, and were excellent in surface hardness or adhesion, its manufacture approach, and an antistatic rebound ace court layered product film.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the use range of an image display device is continuing expansion to mounted car navigation, the cellular phone, the mobile computer, etc. in addition to television and the monitor of KOMPYUTA. Moreover, in addition to CRT, the diffusion rate of LCD, a plasma display, etc. has also been going up the class of equipment. In these screen-display sections, the rebound ace court layer which made the upper layer harden an acrylic ingredient etc. with UV (ultraviolet rays) or heat was prepared, and the plastic film base material which comes to prepare a binder layer in a lower layer (rear face) is pasted up on the above-mentioned image display section in many cases. By the rebound ace court layer which is such a hardening coat, an ingredient only with the pencil degree of hardness below B (JIS K6894) can discover the surface hardness beyond 3H by the plastics base material independent.

[0003] However, generally it is easy to be charged and hard coming to recognize screen information by dirt adhesion accompanying it on these image display section front face. Moreover, since the case used outside of a room is increasing as mobile, in addition to dust becoming easy to adhere, outdoor daylight is reflected and reflected to the display screen, and the visibility of screen information falls in many cases.

[0004] In order to solve these problems, conventionally, ionic conduction ingredients, such as alkali metal, were added in the interior of a rebound ace court, or the upper layer, and electrification prevention has been performed by carrying out coating of it. For example, alkali metal, ammonium salt, and an imidazoline mold surfactant are used together, and the antistatic engine performance is taken out with JP,5-339306,A.

[0005] However, by this approach, if there is no antistatic layer in the maximum upper layer, ionic conduction will no longer be performed smoothly and an antistatic function will fall extremely. For this reason, it becomes difficult to add the layer which has addition functions, such as acid resisting, UV cut, and a heat ray cut, to the upper layer of an antistatic layer. Since the moisture under open air became a medium in order to perform ionic conduction furthermore, the surface-electrical-resistance value changed under the effect of humidity, and there was a problem by which quality is not stabilized.

[0006] Moreover, the approach of adding inorganic electric conduction particles, such as ATO (tin oxide doped with antimony pentoxide), to a rebound ace court ingredient or an organic binder (binder), and taking out the antistatic engine performance as an option, is proposed. By this approach, since [which it is stabilized regardless of the humidity of the open air, and can lower a surface-electrical-resistance value to below 1011ohms / **] there is generally no compatibility of an organic (rebound ace court) ingredient and an inorganic particle but and it becomes weak in connection with it, the degree of hardness of a rebound ace court falls also after UV hardening or heat curing.

[0007] On the other hand, although an inorganic thin film is usually formed by the sputtering method, vacuum evaporatio, the CVD method, a coating method, etc. in order to give addition functions, such as an acid-resisting function, on the rebound ace court to which the antistatic function was made to give At such a time, the adhesion on these inorganic thin film and the front face of a rebound ace court which is an organic material was bad, therefore there was a problem that an inorganic thin film caused tape exfoliation, as a result of the tape friction test (JIS D0202) which attracted the squares in the durability test which used the high-humidity/temperature tub.

[0008] Although the approach of carrying out corona treatment of the rebound ace court front face, for example is learned as an approach of raising the adhesion of an inorganic thin film and the rebound ace court layer to which the antistatic function was made to give, since only the outermost surface is processed by this approach, the improvement effectiveness of adhesion is low. Moreover, when the processing time is extended, degradation of a base material front face becomes intense, and adhesion falls conversely.

[0009] Moreover, although a non-fixed form silica particle is mixed in acrylic rebound ace court coatings outside it, the approach (JP,5-162261,A) of raising adhesion with a metal thin film, the method of raising an adhesion property using ORGANO siloxane resin, etc. are learned and surely surface hardness improved by these approaches, about adhesion, effectiveness was inadequate.

[0010] [Problem(s) to be Solved by the Invention] the inorganic thin film which has the stable antistatic engine performance and has the addition function by which fills the outstanding rebound ace court engine performance (pencil degree of hardness beyond 3H) to coincidence, and a laminating is further carried out on a rebound ace court in order that this invention may solve the above-mentioned technical problem -- receiving -- high -- it aims at the constituent [****] for antistatic rebound ace courts, the antistatic rebound ace court using it and its manufacture approach, and offering an antistatic rebound ace court layered product film further.

[0011] [Means for Solving the Problem] this invention persons receive polyfunctional acrylate, as a result of repeating research wholeheartedly in view of the above-mentioned technical problem. The constituent which comes to blend a specific conductive particle and a specific specific silicon system compound at a specific rate is prepared. After stiffening this constituent, when surface treatment is carried out, it comes to complete a header and this invention for the antistatic rebound ace court or antistatic rebound ace court layered product film which has the stable antistatic engine performance and was excellent in surface hardness or adhesion being obtained.

[0012] namely, -- this invention -- the -- one -- invention -- depending -- if -- polyfunctional -- acrylate -- (-- A --) -- 100 -- weight -- the section -- receiving -- particle size -- ten - 30 -- nm -- it is -- conductivity -- a particle -- (-- B --) -- 50 - 400 -- weight -- the section -- the organic substance -- surface treatment -- carrying out -- having had -- a silica -- a particle -- organopolysiloxane -- and -- silicon -- acrylate -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having -- at least -- one -- a sort -- silicon -- a system -- a compound -- (-- C --) -- ten - -- 80 -- weight -- the section -- blending -- becoming -- antistatic -- a rebound ace court -- ** -- a constituent -- providing -- having .

[0013] Moreover, according to invention of the 2nd of this invention, in the 1st invention, the constituent for antistatic rebound ace courts with which a conductive particle (B) is characterized by being ATO and/or ITO is offered.

[0014] Furthermore, according to invention of the 3rd of this invention, in the 1st invention, the constituent for antistatic rebound ace courts characterized by the loadings of a conductive particle (B) and a silicon system compound (C) being to the polyfunctional (acrylate A) 100 weight section with the 200 - 300 weight section and 20 - 60 weight section, respectively is offered.

[0015] According to invention of the 4th of this invention, in the 1st invention, the constituent for antistatic rebound ace courts further characterized by coming to blend the photo-curing agent or radical initiator of arbitration is offered further again.

[0016] On the other hand, according to invention of the 5th of this invention, the antistatic rebound ace court which is an antistatic rebound ace court which the 1-4th ones of invention is made to harden the constituent for antistatic rebound ace courts of a publication, and is formed in it, and is characterized by the ratio of Si occupied in the elementary composition of this antistatic rebound ace court front face being ten to 35 atom % to the total quantity of Si, C, and O is offered.

[0017] Moreover, according to invention of the 6th of this invention, the antistatic rebound ace court layered product film with which it comes to form an antistatic rebound ace court given in the 5th invention on a base material film is offered.

[0018] Furthermore, according to invention of the 7th of this invention, in the 6th invention, the antistatic rebound ace court layered product film characterized by coming to form an adhesive layer on a base material film opposite to the side which has an antistatic rebound ace court is offered.

[0019] According to invention of the 8th of this invention, in the 7th invention, the antistatic rebound ace court layered product film characterized by an adhesive layer consisting of the acrylic polymer 100 weight section, and the silane compound 1 - 20 weight sections is offered further again.

[0020] Moreover, according to invention of the 9th of this invention, in invention of the 6th or 7, the antistatic rebound ace court layered product film characterized by coming to form the film which has an addition function in the outermost layer is offered.

[0021] Furthermore, according to invention of the 10th of this invention, in the 9th invention, the antistatic rebound ace court layered product film with which the film which has an addition function is characterized by being an antireflection film, IR cut-off filter, or UV cut-off filter is offered.

[0022] On the other hand, according to invention of the 11th of this invention, the constituent for antistatic rebound ace courts given in the 1-4th ones of invention is applied to a base material film. To the antistatic rebound ace court which is dried and stiffened and is formed, corona discharge, The physical processing by plasma discharge, the low-pressure mercury lamp, or the excimer laser or an organic solvent corrodes a hardened material front face, and the manufacture approach of the antistatic rebound ace court characterized by performing surface treatment of the arbitration chosen from the chemical preparation which controls the amount of Si elements is offered.

[0023] Moreover, according to invention of the 12th of this invention, in the 11th invention, the manufacture approach of the antistatic rebound ace court characterized by performing hardening of the constituent for antistatic rebound ace courts by UV irradiation or heating is offered.

[0024] Furthermore, according to invention of the 13th of this invention, in the 11th invention, the manufacture approach of an antistatic rebound ace court that surface treatment is characterized by being based on corona discharge, plasma discharge, or a low-pressure mercury lamp is offered.

[0025] According to invention of the 14th of this invention, in the 13th invention, the manufacture approach of the antistatic rebound ace court characterized by for surface treatment impressing electric field and performing it in air and/or a rare-gas ambient atmosphere under the pressure near the atmospheric pressure so that a discharge current consistency may serve as 0.2 - 300 mA/cm² between the counterelectrodes of a pair is offered further again.

[0026] Furthermore, the electric field which were pulse-ized between the counterelectrodes of a pair in the 14th invention according to invention of the 15th of this invention are impressed, and the build up time of an electrical potential difference is 100 microseconds. It is the following, and pulse field strength is the range of 1 - 100 kV/cm, and the manufacture approach of the antistatic rebound ace court characterized by the frequency of electric field being 0.5-100kHz is offered.

[0027]
[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

1. Polyfunctional Acrylate (A)

As polyfunctional acrylate (A) in this invention It is not limited especially. For example, pentaerythritol hexa (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, pentaerythritol PENTA (meta) acrylate, Dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, pentaerythritol (meta) tetraacrylate, Dipentaerythritol (meta) tetraacrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, **s, such as JIPENTAERISURITORUTORI (meta) acrylate, pentaerythritol glycidyl (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate and these derivatives, and a denaturation article, are mentioned. In addition, vocabulary called the above-mentioned acrylate (meta) means that it may be acrylate or you may be methacrylate in this specification.

[0028] Furthermore, Nippon Kayaku Co., Ltd. make which is the mixture of dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate and dipentaerythritol hexa (meta) acrylate as the above-mentioned polyfunctional acrylate (A), for example; **s, such as urethane system polyfunctional acrylate, are mentioned as lot number "DPHA] and a denaturation article. These may be used independently and may be used together two or more kinds.

[0029] 2. Conductive Particle (B)

as the quality of the material of the conductive particle (B) in this invention -- ATO (tin oxide doped with antimony pentoxide), ITO (indium oxide doped by the tin dioxide), and Sb₂ -- O₅, TiO₂, and ZnO₂ grade are mentioned. Also in it, ATO and ITO are used preferably. These may be used independently and may be used together two or more kinds. Moreover, the particle size of the above-mentioned conductive particle requires that it should be controlled by 10-30nm, and is 15-25nm preferably. If the light transmission of an antistatic rebound ace court will fall, and a product application will be restricted, if particle size becomes smaller than 10nm, and it becomes larger than 30nm on the other hand, Hayes will become high and will pose a problem.

[0030] It is desirable still more desirable that it is the 50 - 400 weight section to the polyfunctional (acrylate A) 100 weight section, and the loadings of the above-mentioned conductive particle are the 200 - 300 weight section. If there are few loadings than 50 weight sections, the electric conduction pass of a particle will go out, antistatic nature will not come out, but on the other hand, if there are more loadings than the 400 weight sections, light transmission falls (Hayes becoming high), and since it becomes weak, the rebound ace court engine performance will also fall.

[0031] 3. Silicon System Compound (C)

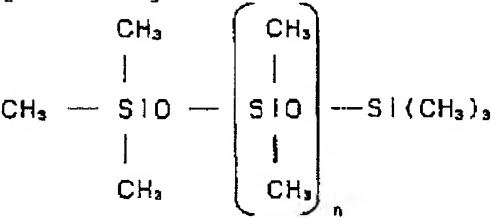
It consists of at least one sort of silicon system compounds chosen from the group which consists of the silica particle, organopolysiloxane, and silicon acrylate by which surface treatment was carried out with the organic substance as a silicon system compound (C) in this invention. As a silica particle by which surface treatment was carried out with the

above-mentioned organic substance, drawing 1 and the thing shown in the mimetic diagram of 2 are illustrated, for example. Here, Co-Si shows colloidal silica and R1 and R2 show an alkyl group in drawing 2, respectively. In addition, R1 may differ from R2, respectively, and they may be the same. as the silica particle by which surface treatment was carried out with the above-mentioned organic substance -- Toshiba Silicone; -- a lot number "UVHC-1103", "UVHC-1105", etc. are raised.

[0032] Since the Hayes value of an antistatic rebound ace court falls and transparency may fall when it is hard coming to manufacture an antistatic rebound ace court and too large, since the viscosity of the constituent before hardening will become high, if too small, the particle size of the silica particle by which surface treatment was carried out with the above-mentioned organic substance usually has desirable 0.1-3 micrometers, and its 0.2-0.7 micrometers are desirable more preferably. Moreover, the thing of the following structures can be used as the above-mentioned organopolysiloxane.

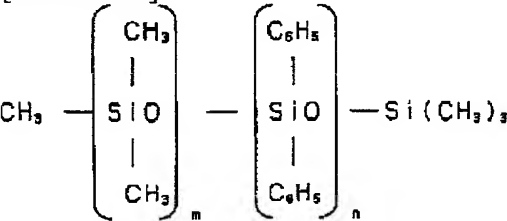
[0033]

[Formula 1]



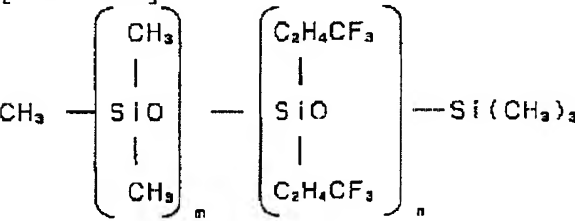
[0034]

[Formula 2]



[0035]

[Formula 3]



[0036] Here, m and n are zero or more integers, and $m \geq 0$, $n \geq 0$, and $10 \leq m+n \leq 100$ are desirable, and are $15 \leq m+n \leq 50$ more preferably. In the case of $m+n < 10$, a degree of hardness becomes low and the antistatic rebound ace court engine performance is inferior. Moreover, in the case of $m+n > 100$, since the viscosity of the constituent before hardening becomes high, manufacture of an antistatic rebound ace court becomes difficult.

[0037] Furthermore, the above-mentioned silicon acrylate is shown by general formula $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiR}_3 \text{O-CO-CR}_4=\text{CH}_2$, and R3 and R4 show an alkyl group, respectively. In addition, you may differ, respectively and R3 and R4 may be the same.

[0038] The loadings of the above-mentioned silicon system compound (C) are 10 - 80 weight section to the polyfunctional (acrylate A) 100 weight section, and are 20 - 60 weight section preferably. If fewer than 10 weight sections, the surface hardness of an antistatic rebound ace court will be low, and adhesion will not improve. On the other hand, if [than 80 weight sections] more, a crack will occur in the antistatic rebound ace court after hardening, and adhesion with the film which has the addition function by which a laminating is carried out on a rebound ace court will fall.

[0039] 4. A diluent solvent may be used for the constituent for antistatic rebound ace courts of other component this inventions in order to adjust the viscosity of the constituent before hardening. Especially if these are the things of non-polymerization nature, they will not be limited, for example, a methyl ethyl ketone, toluene, a xylene, ethyl acetate,

butyl acetate, methyl Cellosolve, ethyl Cellosolve, ethyl Cellosolve acetate, isopropyl alcohol, diacetone alcohol, etc. are mentioned. These may be used independently and may be used together two or more kinds.

[0040] Moreover, in order to aim at promotion of hardening, an initiator, a photo-curing agent, etc. can be used for the constituent for antistatic rebound ace courts of this invention, but if the polymerization reaction of the acryloyl radical which exists in polyfunctional acrylate (A) is started and promoted, it will not be limited especially.

[0041] For example, when making it harden by UV irradiation A well-known photopolymerization initiator (photo-curing agent) can be used conventionally. As a typical thing A 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, an acetophenone, A benzophenone, xanthone, 3-methylacetophenone, 4-chlorobenzo phenon, A 4 and 4'-dimethoxy benzophenone, the benzoin propyl ether, Benzyl dimethyl ketal, N and N, N', N'-tetramethyl - 4, a 4'-diamino benzophenone, 1-(4-isopropyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON, other thio xantho system compounds, etc. are mentioned.

[0042] Moreover, when performing hardening by heating, a well-known initiator (radical initiator) can be used conventionally, and ketone peroxide, peroxy ketal, hydroperoxide, dialkyl peroxide, diacyl peroxide, peroxy dicarbonate, etc. are mentioned as a typical thing. These initiators may be used independently and may be used together two or more kinds.

[0043] Furthermore, a pigment, a bulking agent, a surfactant, a dispersant, a plasticizer, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, etc. may be used for the constituent for antistatic rebound ace courts of this invention in the range which does not spoil the engine performance if needed. These may be used independently and may be used together two or more kinds.

[0044] 5. The antistatic rebound ace court of antistatic rebound ace court this invention stiffens the constituent containing the polyfunctional acrylate (A), the conductive particle (B), and silicon system compound (C) which were mentioned above, and is formed. The rebound ace court formed may be prepared on a base material film in that case.

[0045] If the quality of the material of the above-mentioned base material film by which use is carried out is transparent, it will not be limited especially, for example, polyethylene, polypropylene, polyester, a regenerated cellulose, diacetyl cellulose, triacetyl cellulose, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyvinyl alcohol, polystyrene, polyethylene terephthalate (PET), a polycarbonate (PC), polyimide, nylon, etc. will be mentioned. Preferably, they are the triacetyl cellulose which is excellent in transparency, polyethylene terephthalate, and a polycarbonate.

[0046] In order to form an antistatic rebound ace court in this invention, the above-mentioned constituent for antistatic rebound ace courts is applied on a base material film, and drying and hardening is desirable. Especially the order of spreading of the rebound ace court constituent before these hardening is not limited, but may mix and apply polyfunctional acrylate (A), a conductive particle (B), and a silicon system compound (C), or may apply them combining each.

[0047] As an approach of applying the above-mentioned constituent on a base material film, coating methods, such as a well-known spray coat, a gravure coat, a roll coat, and a bar coat, can be used in that case. In consideration of the physical properties needed, coverage is adjusted so that it may become desired thickness.

[0048] Moreover, especially as an approach of applying on a base material film as mentioned above, and stiffening the dried constituent, it is not limited, for example, can carry out by the well-known approach by UV irradiation, heating, etc. When making it harden by UV irradiation, as an energy line source used for hardening, the line source of a high-pressure mercury lamp, a halogen lamp, a xenon lamp, nitrogen laser, an electron ray accelerator, a radioactive element, etc. is used, for example. The exposure of an energy line source has desirable 50 - 5000 mJ/cm² as addition light exposure with an ultraviolet-rays wavelength of 365nm. Since it becomes inadequate in less than two 50 mJ/cm² hardening an exposure, the abrasion resistance and the degree of hardness of an antistatic rebound ace court may fall. Moreover, when 5000 mJ/cm² is exceeded, the antistatic rebound ace court obtained may color and transparency may fall.

[0049] By the way, it is required for the ratio of Si occupied in the elementary composition of the front face of what stiffened the above-mentioned constituent (henceforth a "hardened material") to be ten to 35 atom % to the total quantity of Si, C, and O in the antistatic rebound ace court of this invention. In that case, the ratio of Si of the above-mentioned front face is analyzed by ESCA, and is computed by amount of Si/(the amount of amount of amount of Si +C +O).

[0050] If there are few ratios of Si occupied in the elementary composition in the above-mentioned hardened material front face than 10 atom %, since the rate of -SiO- exposed to a front face will fall, adhesion with the film which has the addition function by which a laminating is carried out on it does not improve, but if 35 atom % is exceeded, on the other hand, adhesion with the film which a crack goes into an antistatic rebound ace court, and has the addition function by which a laminating is carried out will fall. It is 11 to 30 atom % preferably.

[0051] Here, from the outermost surface, the front face of the above-mentioned hardened material means a thing with a depth extent of 50-1500nm, and means a thing with a depth extent of 100-800nm preferably.

[0052] The thickness of the above-mentioned antistatic rebound ace court has desirable 1-15 micrometers, and it is 2-8 micrometers more preferably. Adhesion with the film with which thickness has the addition function by which a degree of hardness may fall when too thinner than 1 micrometer, a crack will occur in the antistatic rebound ace court itself if too thicker than 15 micrometers, and a laminating is carried out on a rebound ace court may fall.

[0053] 6. In Manufacture Approach this Invention of Antistatic Rebound Ace Court As an approach of making the ratio of Si occupied in the elementary composition in the above-mentioned hardened material front face the above-mentioned range If there is effectiveness in which a hardened material front face is mildly etched into, and -SiO- association is exposed Although not limited especially, chemical preparation which corrodes a hardened material front face with an organic solvent, and controls the amount of Si elements, such as physical processing by corona discharge, plasma discharge, the low-pressure mercury lamp, and the excimer laser, is mentioned. Also in it, the art of effectiveness by corona discharge treatment, plasma electrodischarge treatment, and the low-pressure mercury lamp is highly desirable.

[0054] Especially if the depth by which surface preparation is carried out by the above-mentioned approach does not have a damage to a hardened material, it will not be limited, but it is 100-800nm that it is about 50-1500nm desirable still more preferably. If shallower than 50nm, adhesion with it may not be acquired. [there is little -SiO-joint generation and sufficient] Moreover, if it exceeds 1500nm, the damage to a base material may be serious and interfacial peeling may occur between the film which has the addition function in which a laminating is carried out on an antistatic rebound ace court and a rebound ace court.

[0055] By the manufacture approach of the antistatic rebound ace court of this invention, the pressure near the atmospheric pressure means the pressure of 1.33×10^4 to 10.64×10^4 Pa, especially, pressure regulation is easy and it is desirable to consider as the 9.31×10^4 to 10.37×10^4 Pa pressure range which becomes easy [an equipment configuration].

[0056] As for the surface treatment in this invention, it is desirable to carry out in air and/or a rare-gas ambient atmosphere. As rare gas used, helium, neon, an argon, a xenon, nitrogen, etc. are mentioned in that case. Under argon atmosphere, compared with the surface treatment performed to the bottom of an air ambient atmosphere, since surface treatment is performed more mildly, it is desirable.

[0057] Since the organic substance on the front face of a rebound ace court may decompose and adhesion may fall when a surface treatment omission part will occur if the discharge current consistency between the counterelectrodes in this invention becomes low, and it is hard to expect the improvement in adhesion and it becomes high, it is 5 - 200 mA/cm² that it is 0.2 - 300 mA/cm² desirable still more preferably.

[0058] When the inter-electrode discharge current consistency in this invention means the value which ^{**}(ed) the current value which flows to inter-electrode by discharge in the area of the direction which intersects perpendicularly with the flow direction of the current in discharge space and the thing of an parallel monotonous mold is used as an electrode here, it is equivalent to the value which ^{**}(ed) the above-mentioned current value by the opposed face product.

[0059] Moreover, although the pulse-ized current flows in impressing the electric field pulse-ized by the above-mentioned inter-electrode one, the value which ^{**}(ed) the maximum of that pulse current, i.e., peak to peak value, in the above-mentioned area is said in this case.

[0060] In this invention, in impressing the electric field pulse-ized by inter-electrode, it becomes possible by replacing with the conventional alternating current wave and making it pulse shape to carry out surface treatment to homogeneity about a rebound ace court front face more mildly in a short time. Although not limited especially as the pulse shape in that case, an impulse mold which is illustrated to drawing 3 (A) and (B), a square wave mold which is illustrated to (C), a modulation mold which is illustrated to (D), etc. can be used. although that whose applied voltage is the repeat of positive/negative was illustrated in this drawing 3 -- one of forward or negative polar pulse voltages, and the so-called piece -- a wavelike pulse voltage may be impressed.

[0061] In this invention, ionization of the gas at the time of the pulse voltage impressed to inter-electrode being plasma generating, so that the build up time and falling time amount of the pulse are short is performed efficiently. For this reason, it is desirable still more desirable that it is 100 or less microseconds, and the standup of the pulse voltage impressed to inter-electrode is 10 or less microseconds. If 100 microseconds is surpassed, a discharge condition will tend to shift to arc discharge, and will become unstable. Moreover, it is effective in the pulse electric field of such high-speed build up time realizing the high discharge condition of electron density.

[0062] Although especially the falling time amount of a pulse voltage is not specified, its thing high-speed to the same extent as build up time is desirable, and it is 100 or less microseconds more preferably. Moreover, although it starts and

especially the upper limit of /falling time amount is not limited, if a power unit etc. is taken into consideration, 40 microseconds or more are realistic. In addition, build up time here shall mean the time amount whose sense of electrical-potential-difference change is forward continuously, and falling time amount shall point out the time amount whose sense of electrical-potential-difference change is negative continuously.

[0063] If the pulse field strength in this invention is too low, discharge will become sparse and uniform surface treatment will stop being able to carry out it easily. On the other hand, if too strong, a rebound ace court front face will receive a damage, and adhesion with the film which has the addition function in which a laminating is carried out on a rebound ace court will stop being able to improve easily. For this reason, it is 5 - 60 kV/cm that it is 1-100kV/cm desirable still more preferably.

[0064] Moreover, the pulse electric field formed in inter-electrode may be suitably modulated in the pulse shape, a standup, falling time amount, and a frequency. By the way, pulse electric field have a high frequency and the one where pulse width is shorter is suitable for high-speed processing.

[0065] If too small, discharge will become sparse, on the other hand, if the frequency of the pulse electric field impressed between counterelectrodes in this invention is too large, a rebound ace court front face receives a damage, and its adhesion with the film which has the addition function in which a laminating is carried out on a rebound ace court cannot improve easily. Therefore, it is desirable to consider as the range of 0.5-100kHz, and it is usually 2-40kHz more preferably.

[0066] Moreover, as for the pulse length in pulse electric field, it is desirable that it is 1 - 1000 microseconds, and it is 3 - 200 microseconds more preferably. Discharge becomes being less than 1 microsecond with an unstable thing, and on the other hand, if it exceeds 1000 microseconds, it will become easy to shift to arc discharge.

[0067] The above-mentioned surface treatment can fully be processed also at a room temperature, although the hardened material before surface treatment may be heated or you may cool.

[0068] 7. In the antistatic rebound ace court layered product film of antistatic rebound ace court layered product film this invention, the laminating of the adhesive layer may be carried out to the antistatic rebound ace court through the base material film. What was mentioned above is used as a base material film.

[0069] As the above-mentioned adhesive layer, optics, such as glass with which it is equipped with a base material film or an antistatic rebound ace court, or a plastics plate, can be pasted up firmly, that to which it moreover is not foamed under an elevated temperature and a highly humid condition is desirable, for example, an acrylic binder is used suitably. Also in these, the combination which consists of the acrylic polymer 100 weight section, and the silane compound 1 - 20 weight sections is especially mentioned as a desirable binder.

[0070] As the above-mentioned acrylic polymer, the acrylic copolymer which uses alkyl (meta) acrylate as a principal component is mentioned, for example. As the above-mentioned alkyl (meta) acrylate For example, ethyl (meta) acrylate, n-propyl (meta) acrylate, Isopropyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, Isobutyl (meta) acrylate, sec-butyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, pentyl (meta) acrylate, Hexyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, n-octyl (meta) acrylate, iso octyl (meta) acrylate, n-nonyl (meta) acrylate, iso nonyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, acetyl (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, etc. are mentioned. These may be used independently and may be used together two or more kinds.

[0071] Since cohesive force will become low and sufficient shear strength will be hard to be obtained if cohesive force becomes high, sufficient pressure-sensitive adhesive property is acquired and it is hard, when it decreases, and it increases, among the above-mentioned acrylic copolymer, the content of the above-mentioned alkyl (meta) acrylate is 50 - 98 % of the weight preferably, and is 70 - 95 % of the weight more preferably.

[0072] Into the above-mentioned acrylic copolymer, copolymerization of other vinyl system monomers may be carried out if needed. For example, an acrylic acid (meta), an itaconic acid, a crotonic acid, a maleic acid (anhydrous), Carboxyl group content vinyl monomers, such as carboxy alkyl (meta) acrylate, such as a fumaric acid and carboxy ethyl acrylate, (Anhydrous) 2-hydroxyethyl (meta) acrylate 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 4-hydroxy butyl (meta) acrylate, caprolactone conversion (meta) acrylate, Hydroxyl-group content vinyl monomers, such as polyethylene-glycol (meta) acrylate and polypropylene-glycol (meta) acrylate, Acrylonitrile, N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl caprolactam, (Meta) N-vinyl RAURIRO lactam, acryloyl morpholine (meta), acrylamide (meta), Dimethyl (meta) acrylamide, N-methylol (meta) acrylamide, N-butoxy methyl (meta) acrylamide, dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, Dimethyl aminomethyl (meta) acrylate, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Nitrogen content vinyl monomers, such as dimethylaminopropyl (meta) acrylate and diethylaminoethyl (meta) acrylate, Vinyl acetate, vinyl pivalate, propionic-acid vinyl, styrene, isobornyl (meta) acrylate, etc. may be mentioned, these may be copolymerized independently, and two or more kinds may be used together and they may be copolymerized.

[0073] Since cohesive force will become high and sufficient pressure-sensitive adhesive property will be hard to be acquired if cohesive force becomes low, sufficient shear strength is obtained and it is hard, when it decreases, and it

increases, among the above-mentioned acrylic copolymer, the content of a vinyl system monomer besides the above is 2 - 50 % of the weight preferably, and is 5 - 30 % of the weight more preferably.

[0074] As an approach of obtaining the above-mentioned acrylic copolymer, the point of being easy to perform control of a polymerization reaction to solution polymerization is desirable, and, generally a thermal polymerization initiator is used in that case. As the above-mentioned thermal polymerization initiator, for example Methyl ethyl ketone peroxide, Ketone peroxides, such as methyl-isobutyl-ketone peroxide and cyclohexanon peroxide, Isobutyryl peroxide, benzoyl peroxide, 2,4-dichlorobenzyl peroxide, Diacyl peroxide, such as P-chloro benzoyl peroxide, Hydroperoxide, such as diisopropylbenzene hydroperoxide and t-butyl hydroperoxide 2, the 5-dimethyl -2, 5-di-tert-butyl peroxide hexane, Dialkyl peroxide, such as 1, 3-screw-(t-butyl PAOKI seesaw propyl) benzene, and di-t-butyl peroxide, 1 and 1-G t-(butylperoxy)- 3, 3, and a 5-trimethyl cyclohexane -- Peroxy ketals, such as 1 and 1-G (tert-butyl peroxide) cyclohexane T-butylperoxy perpivalate, t-butylperoxy 2-ethylhexanoate, Besides organic peroxide, such as par carbonate, such as t-butyl peroxy dicarbonate and screw-(4-t-butyl cyclohexyl) peroxy dicarbonate - azobisisobutyronitril, and 2 and 2 '2, 2'-azobis-2-methyl butyronitrile, - azobis-2,4-dimethylvaleronitrile, and 2 and 2 '1, 1'-azobis-1-cyclohexane carbonitrile, Azobis system compounds, such as - azobis-4-SHIANOBA relic acid, and dimethyl-2,2'-azobisisobutyrate, 4, and 4 '2, 2'-azobis-(2-amino propane) dihydrochloride, are mentioned.

[0075] In case the polymerization of the above-mentioned acrylic copolymer is carried out, dispersion in a polymerization reaction is suppressed. A chain transfer agent may be added in order to adjust the molecular weight of the copolymer obtained appropriately. For example, n-dodecyl mercaptan, 2-mercaptoethanol, beta-mercaptopropionic acid, 2-ethylhexyl beta-mercaptopropionate, 3-methoxybutyl beta-mercaptopropionate, Halogenated compounds, such as thiol compounds, such as trimethylol propane tris (beta-thiopropionate), n-butyl thioglycolate, propane thiols, butane thiols, and thio phosphite, and a carbon tetrachloride, etc. are mentioned.

[0076] Since sufficient stress relaxation nature will become is hard to be obtained if the weight average molecular weight of the acrylic copolymer obtained with the above-mentioned polymerization method is low, 800,000 or more are 1 million or more desirable still more preferably.

[0077] The bridge may be constructed over the above-mentioned acrylic copolymer by the cross linking agent. As the above-mentioned cross linking agent All the things in which the polar group in an acrylic copolymer which is used for a common solvent mold binder and a reaction are possible are usable. For example, tolylene diisocyanate (TDI), naphthylene-1,5-diisocyanate, Diphenylmethane diisocyanate (MDI), hexamethylene di-isocyanate (HMDI), Isophorone diisocyanate (IPDI), xylenediisocyanate (XDI), Isocyanate cross-linking agents, such as the trimethylol propane conversion TDI, ethylene glycol diglycidyl ether, Aziridine system cross linking agents, such as the epoxy cross-linking agent [, such as propylene glycol diglycidyl ether 1, and 6-hexanediol diglycidyl ether], N, and N-hexamethylene -1 and 6-screw (1-aziridine carboxyamide), etc. are mentioned.

[0078] On the other hand as said silane compound which is another component of a binder For example, methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, ethyltrimethoxysilane, Ethyltriethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, Phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, diphenyl methoxysilane, Alkoxysilane, such as diphenyl diethoxysilane, isobutyl trimethoxysilane, and isobutyl triethoxysilane, Methyltrichlorosilane, ethyl trichlorosilane, dimethyl chlorosilane, Chlorosilanes, such as diethyl dichlorosilane, trimethylchlorosilane, triethyl chlorosilane, phenyl trichlorosilane, and diphenyl dichlorosilane, and methyl hydrogen silicone are mentioned.

[0079] as an adhesive layer in this invention, a base material film, the glass with which it is equipped with an antistatic rebound ace court, or a plastics plate is adhered -- making -- an elevated temperature (80 degrees C) -- being highly humid (60 degree-Cx95%) -- what excelled [after / neglect] in removability is suitable. In order to realize it, what combined the silane compound 1 - 20 weight sections with the above-mentioned acrylic polymer 100 weight section is desirable. When there are too few loadings of a silane compound, its removability is bad, and since adhesion will tend to separate low if many [too], its above-mentioned range is desirable. It is 3 - 10 weight section to the acrylic polymer 100 weight section more preferably.

[0080] A tackifier may be added in the range which does not spoil optical properties, such as transparency, if needed by the binder which constitutes the adhesive layer of this invention.

[0081] As the above-mentioned tackifier, C5 system and C9 system petroleum resin, rosin resin, rosin ester resin, terpene resin, terpene phenol resin, coumarone-indene resin, disproportionation rosin ester resin, polymerization rosin resin, polymerization rosin ester resin, xylene resin, styrene resin, those hydrogenation objects, etc. are mentioned, and these may be used independently or may be used together two or more kinds, for example. Since cohesive force will become low and sufficient thermal resistance and sufficient moisture resistance will become are hard to be acquired if an addition increases, since a tackifier serves as a component non-constructed a bridge in a binder, below 30 weight sections of an addition are desirable to the above-mentioned acrylic polymer 100 weight section.

[0082] the adhesion force with glass and the plastics plate with which it will be equipped with an antistatic rebound ace

court if the thickness of the above-mentioned adhesive layer becomes thin declines -- it is -- moreover -- the bottom of a high-humidity/temperature condition -- the stress at the time of a heat shrink -- interface destruction -- a lifting -- being easy -- since the residual solvent in a binder will increase and it will become easy to generate foaming under a high temperature service if it becomes thick on the other hand, 5-35 micrometers is 10-30 micrometers more preferably desirably, therefore preferably.

[0083] Furthermore, in the antistatic rebound ace court layered product film of this invention, the laminating of the film which has an addition function in the outermost layer may be carried out to an antistatic rebound ace court. Especially as film which has the addition function by which a laminating is carried out, it is not limited but the application of an antireflection film, IR cut-off filter, UV cut-off filter, etc. is mentioned.

[0084] Moreover, although the membrane type to be used changes with applications of each above and the compounds used also differ, as a compound usually used, metal simple substances, such as metallic compounds of TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , and MgF_2 grade, and Au, Ag, Cu, Pt, etc. are mentioned, for example.

[0085] Although especially the membranous thickness that has the above-mentioned addition function is not limited but changes for an application or the purpose, in the case of the film used as an optical material, it is desirable that it is usually 5-300nm.

[0086] In addition, in that case, especially the membranous laminating approach of having the above-mentioned addition function is not limited, but sputtering, vacuum deposition, a CVD method, coating, etc. are mentioned.

[0087] In the antistatic rebound ace court layered product film of this invention, the film which has an addition function in an antistatic rebound ace court and its outermost layer further again in the outermost layer of the antistatic rebound ace court which carried out the laminating As what was especially excellent in the wiping nature to the oil dirt from the bodies, such as fingerprint dirt, a thing with water repellence and oil repellency is good, as 80 degrees or more and oil repellency, as water repellence, a contact angle is suitable, and the thing of 50 degrees or more is suitably, a stain-proofing barrier may be formed and suitable for the contact angle. As a thing with such engine performance, a fluorine system silane coupling agent, a long-chain alkyl system silane coupling agent, etc. are mentioned, for example.

[0088]

[Example] Although an example and the example of a comparison are hung up and this invention is explained in more detail hereafter, this invention is not limited only to these examples. In addition, each physical properties of the antistatic rebound ace court film in an example and the example of a comparison were measured by the evaluation approach shown below.

[0089] (1) ESCA analyzed the ratio of the amount of Si elements of the antistatic rebound ace court layer after the amount surface treatment of surface Si elements, and it was computed by amount of Si/(the amount of amount of amount of Si +C +O) (%).

(2) The pencil degree of hardness of a pencil degree-of-hardness antistatic rebound ace court film was evaluated according to JIS-K6894, and that in which the marks of a lead do not remain 3 times or more by five measurement was made good. (In Table 2, the case where marks did not remain 5 times was written like 3H 5/5 as a result of the trial by 3H.)

(3) After grinding the abrasion-proof nature above-mentioned antistatic rebound ace court film 30 times against the bottom of the 200 g/cm² pressurization of steel wool (#0000), x was described in that by which O and a blemish are one of things without a blemish.

(4) After [tape friction test a durability] detachability; on condition that 60 degrees C and 95%RH, perform the durability test of the above-mentioned ab for a 300 hours after [after / after bUV / detachability; UV irradiation (fade meter)] antistatic rebound ace court film, create 100 blocks of 1mmx1mm squares with a cutter knife in the antistatic rebound ace court film front face after a trial, and it is JIS for 1000 hours. The tape friction test was performed according to D0202. The number which remained after the friction test, without exfoliating was shown. (By the tape friction test, an acid-resisting layer did not separate but adhesion wrote the case of being good, like 100/100.)

(5) Five front faces of the measurement antistatic rebound ace court film (10cmx10cm) of a surface-electrical-resistance value were measured with the two-point type surface-electrical-resistance measuring instrument (product made from a HI-Resistance Tester ModelTR-3 Oriental electro nick), and the average was shown. (In Table 1, for example, 3.0x10⁷ohms / ** were written like 3.0E+07.)

(6) Performed the heat resistance test of 1000 hours at 80 degrees C, sticking the antistatic rebound ace court film with a measurement adhesive layer of the peel strength of the adhesive layer after a heat resistance test on a glass plate, and leave it for 24 hours, it was made to get used at 23 degrees C and 50% of relative humidity after that, the test piece of 25mm width of face was created, and peel strength was measured at the rate of 300 mm/min in the direction of 90 degree using the hauling testing machine. Removability showed the good thing to the glass plate by O, without an adhesive layer remaining.

- [0090] To the example 1 <production of antistatic rebound ace court> polyfunctional acrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd. make, DPHA) 100 weight section, the mixed solution which blended the ATO(20nm [of mean diameters] : 15-25nm) 300 weight section with the surface treatment colloidal silica coating (GE Toshiba Silicones Co., Ltd. make, UVHC-1105) 45 weight section as a conductive particle was diluted so that the amount of above-mentioned mixed solution might become 55% by the methyl ethyl ketone, and the constituent was prepared. Next, after it carried out coating of the above-mentioned constituent to one side of a PET film (PET by Teijin, Ltd., OFW-188) transparent as a base material film and it carried out stoving to it by the micro gravure coating machine, the ultraviolet ray lamp was irradiated by 300 mJ/cm², and the antistatic rebound ace court with a thickness of 5 micrometers was produced.
- [0091] Corona discharge treatment was performed for the front face of the <surface treatment> above-mentioned antistatic rebound ace court using the wire electrode by pulse field strength 15 kV/cm, the frequency of 6kHz, 5 microseconds of pulse rise time, and discharge current consistency 4.5 mA/cm². When surface analysis of the antistatic rebound ace court layer front face by which corona discharge treatment was carried out [above-mentioned] was carried out by ESCA and having been asked for amount of Si/(the amount of amount of amount of Si +C +O), after corona discharge treatment was 15 atoms % to corona-discharge-treatment before being nine atoms %.
- [0092] The sputtering method was used on the antistatic rebound ace court by which the <formation of inorganic thin film layer> above-mentioned surface treatment was carried out, and 350nm of SiO₂ film was formed. Hereafter, this is called antistatic rebound ace court film. The above-mentioned approach estimated the physical properties of the obtained antistatic rebound ace court film, and the evaluation result was shown in Table 1.
- [0093] Except having carried out 250 weight sections use of the ITO instead of ATO as an example 2 electric-conduction particle, it was operated like the example 1 and the antistatic rebound ace court film was obtained. The above-mentioned approach estimated the physical properties of the obtained antistatic rebound ace court film, and the evaluation result was shown in Table 1.
- [0094] As the example 3 surface-treatment approach, instead of corona treatment, the low-pressure mercury lamp (184.9nm, lamp which generates a powerful spectral light line in 253.7nm) of power 20W, electrical-potential-difference 56V, and current 0.375A was used, it was operated like the example 1 and the antistatic rebound ace court film was obtained except having carried out surface treatment for 30 seconds. The above-mentioned approach estimated the physical properties of the obtained antistatic rebound ace court film, and the evaluation result was shown in Table 1.
- [0095] In 5 opening separable flask equipped with an example 4 <production of adhesive layer> thermometer, an agitator, a reflux cooling pipe, nitrogen gas installation tubing, and a dropping funnel The 2-ethylhexyl acrylate 48.8 weight section, the n-butyl acrylate 46 weight section, The acrylic-acid 5 weight section, the 2-hydroxyethyl methacrylate 0.2 weight section, After mixing to homogeneity by adding and agitating the n-dodecyl mercaptan 0.03 weight section and the ethyl-acetate 100 weight section, the dissolved oxygen in a system was removed by purging for 30 minutes with nitrogen gas, carrying out a temperature up. Subsequently, after the initiator solution which dissolved the benzoyl peroxide of the 0.03 weight section in the ethyl acetate of 3 weight sections in the condition of having held at 70 degrees C was dropped with the dropping funnel, the acrylic copolymer of the weight average molecular weight 900,000 by GPC was obtained by making it react under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours. Furthermore, it diluted with ethyl acetate after the reaction, and the solution of the acrylic copolymer of 40 % of the weight of solid content was obtained.
- [0096] Furthermore, to the solid content 100 weight section of an acrylic copolymer, 1.0 weight section addition of the trimethylol propane conversion TDI (Japanese polyurethane company make, a trade name "Coronate L", 45 % of the weight of solid content) was carried out as a cross linking agent, 5 weight sections addition of the methyl hydrogen silicone (Shin-etsu silicone company make, trade name "KF-99") was further carried out as a silicone compound, and the binder was obtained.
- [0097] The antistatic rebound ace court film with a thickness of 25 micrometers with an adhesive layer was obtained by carrying out coating of the above-mentioned binder to the PET film side of the antistatic rebound ace court film obtained in the example 1, and drying for 5 minutes in 100-degree C oven. After leaving the above-mentioned antistatic rebound ace court film with an adhesive layer for one week, it cuts in 100mmx100mm magnitude, and it stuck with the laminator so that air bubbles might not go into the laminating side of a glass plate. The above-mentioned approach estimated the physical properties of the obtained antistatic rebound ace court film with an adhesive layer, and the evaluation result was shown in Table 1.
- [0098] Except having changed into 10 weight sections the methyl hydrogen silicone used for the binder of example 5 example 4, it was operated like the example 4 and the antistatic rebound ace court film with an adhesive layer was produced. The above-mentioned approach estimated the physical properties of the obtained antistatic rebound ace court film with an adhesive layer, and the evaluation result was shown in Table 1.

[0099] Except having changed into 15 weight sections the methyl hydrogen silicone used for the binder of example 6 example 4, it was operated like the example 4 and the antistatic rebound ace court film with an adhesive layer was produced. The above-mentioned approach estimated the physical properties of the obtained antistatic rebound ace court film with an adhesive layer, and the evaluation result was shown in Table 1.

[0100] Except having not performed example of comparison 1 surface treatment, it was operated like the example 1 and the antistatic rebound ace court film was obtained. The above-mentioned approach estimated the physical properties of the obtained antistatic rebound ace court film, and the evaluation result was shown in Table 1.

[0101] Except having carried out 40 weight sections use of the example of comparison 2 conductivity particle (ATO), it was operated like the example 1 and the antistatic rebound ace court film was obtained. The above-mentioned approach estimated the physical properties of the obtained antistatic rebound ace court film, and the evaluation result was shown in Table 1.

[0102] Except having carried out 120 weight sections use of the example of comparison 3 surface-treatment colloidal silica content coating (the GE Toshiba Silicones Co., Ltd. make, UVHC-1105), it was operated like the example 1 and the antistatic rebound ace court film was obtained. Si ratio after the surface treatment by corona discharge was 45 atoms %. The above-mentioned approach estimated the physical properties of the obtained antistatic rebound ace court film, and the evaluation result was shown in Table 1.

[0103] Except having made pulse field strength into 0.5 kV/cm among example of comparison 4 surface-treatment conditions, it was operated like the example 1 and the antistatic rebound ace court film was obtained. The above-mentioned approach estimated the physical properties of the obtained antistatic rebound ace court film, and the evaluation result was shown in Table 1.

[0104]

[Table 1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
表面Si量	15	15	15	9	15	45	15
鉛筆硬度	3H 4/5	3H 5/5	3H 4/5	3H 5/5	3H 4/5	3H 3/5	3H 4/5
耐擦傷性	○	○	○	×	○	×	○
耐久後剝離性	100/100	100/100	100/100	10/100	100/100	40/100	20/100
UV後剝離性	100/100	100/100	100/100	35/100	100/100	50/100	30/100
表面抵抗	3.0E+07	5.0E+05	3.0E+07	2.0E+07	1E+12以上	1.0E+08	3.0E+07

	実施例4	実施例5	実施例6
耐熱後剝離強度 (kg/2.54cm)	2	1.54	0.6
再剝離の有無	○	○	○

[0105]
[Effect of the Invention] Since this invention consists of the above-mentioned configuration, the antistatic rebound ace court which was excellent in the surface hardness which has the antistatic engine performance by this is formed. Furthermore, the adhesion and surface hardness of an antistatic rebound ace court and the film which has an addition function can be improved by leaps and bounds by performing surface treatment so that the ratio of Si occupied in the elementary composition of the front face of an antistatic rebound ace court may become 10 - 35 atom % to the total quantity of Si, C, and O. And the antistatic engine performance stabilized extremely can be demonstrated by using ATO and/or ITO for a conductive particle. Moreover, optics, such as glass with which it is equipped with an antistatic rebound ace court, can be firmly pasted up by preparing an adhesive layer through a base material film.

[0106] Moreover, since the manufacture approach of the acid-resisting film for a display of this invention performed electrodischarge treatment according to the processing conditions mentioned above, the acid-resisting film for a display which the antistatic rebound ace court and the inorganic thin film stuck still more firmly was obtained, and the electrodischarge treatment currently performed under the low voltage force is near the atmospheric pressure, and that of it became possible for a short time conventionally.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the explanatory view showing an example of the silica particle by which the surface treatment coat was carried out with the organic substance.

[Drawing 2] It is the explanatory view showing another example of the silica particle by which the surface treatment coat was carried out with the organic substance.

[Drawing 3] It is the explanatory view showing the wave-like example of the pulse voltage impressed to inter-electrode [of a pair] in this invention.

[Description of Notations]

Co-Si Colloidal silica

[Translation done.]

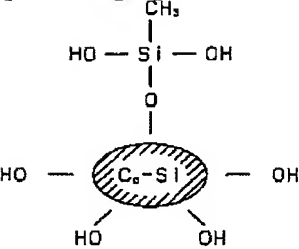
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

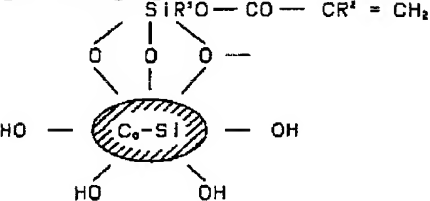
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.***** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

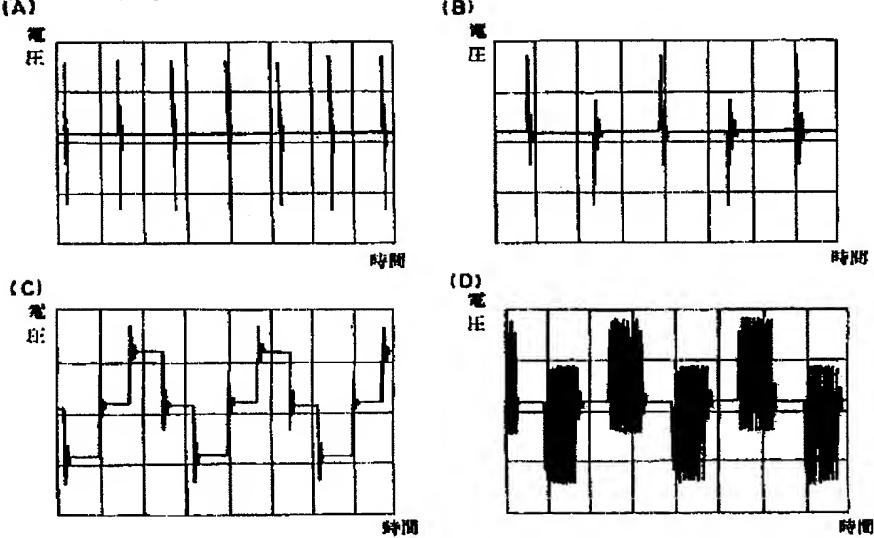
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]